Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Konzentration und der Wahl des Lösungsmittels.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der Albert-Ludwigs-Universität zu Freiburg im Breisgau

von

Bernhard Reinhold

aus Hamburg.

ACAD. LIBRARY BERLIN

Mit 10 Figuren im Text.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1910.

Dekan: Prof. Dr. Neumann.

Referent: Prof. Dr. Gattermann.

Sonderabdruck

aus „Zeitschrift für physikalische Chemie“

LXVI. Bd. 6. Heft u. LXVIII. Bd. 4. Heft.

Meinem lieben Vater.

Inhalt.

Seite

Einleitung 7

I. Teil. Berechnung der Ionenhydratation aus der Überführungszahl und der Ionenbeweglichkeit 14

1. Berechnung der Hydratation aus der Veränderung der Überführungszahl mit der Konzentration 16
2. Bestimmung der Hydratation aus der Überführungszahl . . . 18
3. Berechnung der Hydratation aus der Ionenbeweglichkeit . . . 23
4. Zusammenfassung 28

II. Teil. Die Überführungszahl der Salzsäure 29

1. Fehlerquellen bei Überführungsversuchen 31
2. Der Überführungsapparat 35
3. Der Gang eines Versuches 38
4. Herstellung der Salzsäure und Analysen 39
5. Versuchsresultate 39
6. Zusammenfassung 47

III. Teil. Bestimmung von Überführungszahlen aus elektromotorischen Kräften in Lösungsmitteln, welche mit Wasser nur beschränkt mischbar sind 48

1. Bestimmung einiger Überführungszahlen in Phenol mittels Konzentrationsketten 52
2. Überführungsversuche in Phenol nach der Hittorfschen Methode 54
3. Die Herstellung der Lösung 55
4. Verlauf der Überführung 55
5. Die Analyse 56
6. Zusammenfassung 58

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0128

Einleitung.

Der Durchgang des elektrischen Stromes durch die Lösung eines Elektrolyten bewirkt ausser den Veränderungen, welche unmittelbar an den Elektroden stattfinden und zumeist in der Abscheidung eines Stoffes oder in der Auflösung der Elektrodensubstanz bestehen, auch Konzentrationsänderungen des Elektrolyten in der Umgebung der Elektroden. Als die Ursache dieser Änderungen wird die Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten von Anion und Kation des Elektrolyten angesehen, das Mass derselben ist durch die von Hittorf eingeführte „Überführungszahl" gegeben.

Unter dem Gesichtspunkte des Kohlrauschschen Gesetzes der unabhängigen Wanderung der Ionen stellt sich die Überführungszahl dar als eine Funktion der „Beweglichkeiten" der einzelnen Ionen. Wäre sie nur von diesen abhängig, so müsste sie also innerhalb des Konzentrationsbereiches, in welchem das Kohlrauschsche Gesetz Gültigkeit hat, eine Konstante sein. Aus zahlreichen, sorgfältigen Messungen geht jedoch hervor, dass dies im allgemeinen keineswegs der Fall ist. Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, hängen die Überführungszahlen aufs engste zusammen mit der Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Elektrolyten und denen des Lösungsmittels.

Welcher Art diese Wechselwirkung ist, lässt sich zunächst nicht angeben. Eine grosse Zahl von Erscheinungen deutet darauf hin, dass es sich um Molekülverbindungen zwischen den Teilchen des gelösten Stoffes und denen des Solvens handelt.

In wässerigen Lösungen spricht man von Hydraten, in nichtwässerigen allgemein von Solvaten[1]). Gibt man die Existenz von Hydraten in Lösungen von Elektrolyten zu, so wird man zu unterscheiden haben zwischen den Verbindungen der nichtdissociierten Anteile mit Wassermolekeln und den Hydraten der Ionen. Letztere werden sich vorwiegend geltend machen in verdünnten Lösungen, während in konzentrierten sowohl Ionenhydrate als Hydrate der ungespaltenen Moleküle des Elektrolyten berücksichtigt werden müssen. Es ist klar, dass die

[1]) van Laar, Lehrb. d. theor. Elektrochem. 1907, S. 57.

Verhältnisse in konzentrierten Lösungen eben wegen des Vorhandenseins dreier Arten von Hydraten komplizierter sein müssen, als in stark verdünnten, wo die Hydrate des nichtdissociierten Anteils praktisch ausser acht gelassen werden können. Es ist denn auch bisher nicht gelungen, diese drei Arten voneinander zu trennen, und man hat sich damit begnügen müssen, den Gesamtwert des Wassers, der mit dem gelösten Elektrolyten verbunden ist, anzugeben.

Die Methoden, nach welchen man die Grösse der Hydratation im Einzelfalle zu messen sucht, sind ganz andere, wenn es sich nur um diesen Gesamtbetrag handelt, als wenn man die Hydratation der Ionen allein kennen zu lernen wünscht. Es lässt sich daher scharf unterscheiden zwischen einer „Theorie der Hydrate in konzentrierten Lösungen“[1]) und einer Theorie der Ionenhydrate. Dass zwischen diesen beiden Arten von Hydraten ein gesetzmässiger Zusammenhang bestehen wird, darf nicht ohne weiteres geleugnet werden. Hierfür spricht auch besonders die von Abegg und Bodländer[2]) gemachte Beobachtung, dass sogar der Kristallwassergehalt fester Salze von der Verbindungstendenz abhängig gemacht werden kann, die den sie bildenden Komponenten im Ionenzustande zukommt[3]).

Eine nähere Untersuchung der Ionenhydratation nach der quantitativen Seite hin hat selbstverständlich an das den Ionen charakteristische elektrische Verhalten anzuknüpfen, also vor allem an die Leitfähigkeit und die Erscheinungen der Überführung.

Die hauptsächlichste Stütze für die Existenz von Ionenhydraten lag bisher in den Daten des elektrischen Leitvermögens der Elektrolyte. Da immerhin die Existenz nur wahrscheinlich gemacht wird, nicht aber streng nachgewiesen worden ist, wird es zweckmässig sein, mit einigen Worten auf die Entwicklung der Hydrattheorie, soweit sie sich auf die Ionen bezieht, einzugehen.

Eine auffallende Erscheinung wurde schon frühzeitig beobachtet,

---

[1]) Jones und Getman, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 429 (1904). Ein kritischer Bericht über die Entwicklung dieser Theorie, ihre Methoden und bisherigen Versuchsergebnisse ist neuerdings von E. Washburn gegeben. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik, 5. Dez. 1908.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).

[3]) Wir verweisen hier auf eine ältere Arbeit von E. Bouty, Ann. Chim. Phys. [6] **3**, 433 (1884), worin unter anderem darauf aufmerksam gemacht wird, dass in vielen Fällen für Salze, welche im festen Zustande wasserfrei sind, die Hittorfsche Überführungszahl dem Werte 0·5 nahe liegt und von der Konzentration ziemlich unabhängig ist, während sie für kristallwasserhaltige feste Salze von 0·5 abweicht und sich mit der Konzentration stark verändert.

nämlich die weitgehende Parallelität zwischen dem elektrischen Leitungswiderstande und der Viskosität der Lösung. Die ältern Arbeiten von Hankel[1]), Wiedemann[2]), Beetz[3]) und Grotrian[4]) behandeln konzentrierte Lösungen, und somit können nach den Anschauungen der Dissociationstheorie ihre Schlussfolgerungen zwar nicht mehr als einwandsfrei gelten, weil auf die beträchtliche Zunahme des Dissociationsgrades und folglich auch der Leitfähigkeit mit der Verdünnung und der Erhöhung der Temperatur keine Rücksicht genommen wurde, doch wird der wesentliche Inhalt ihrer Resultate durch die neuern Anschauungen nicht verändert. In diesen Arbeiten wurde gezeigt, dass die innere Reibung der Lösung sich im gleichen Sinne ändert wie der Leitungswiderstand, und dass beide Funktionen angenähert in gleichem Betrage von der Temperatur beeinflusst werden. Es war dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die Reibung der gelösten Teile bei ihrer Wanderung unter dem Einflusse des elektrischen Stromes nahe zusammenhängt mit der mechanischen Reibung der Wasserteilchen aneinander.

Von Kohlrausch[5]) wurde dann unter Zugrundelegung der angenähert bekannten Dimensionen der Moleküle eine Berechnung durchgeführt mit dem Ergebnis, dass der elektrische Bewegungswiderstand von derselben Grössenordnung ist, wie der mechanische Widerstand des Wassers. Die Messungen der Leitfähigkeit und ihrer Temperaturkoeffizienten wurden dann von Kohlrausch[6]) auch auf stark verdünnte Lösungen ausgedehnt. Der Temperaturkoeffizient zeigte, obgleich von erheblichem Betrage an sich, doch eine auffallend geringe Verschiedenheit für eine grosse Anzahl von Elektrolyten, er bewegte sich zwischen den Grenzen 0·020 und 0·024, während der Temperaturkoeffizient der Fluidität des Wassers für 18° 0·025 beträgt. Späterhin machte dann Kohlrausch darauf aufmerksam, dass man durch Extrapolation aus den Kurven für die Abhängigkeit des Leitvermögens, resp. der innern Beweglichkeit des Wassers mit der Temperatur beide Male bei der Temperatur — 38° ein völliges Aufhören sowohl der Leitfähigkeit, als auch der Fluidität findet.

Nach Untersuchungen an Wasseralkoholgemischen, die in bezug auf den Elektrolyten niemals stärker als 5%ig waren, wobei auch der

[1]) Pogg. Ann. **69**, 225 (1846).
[2]) Pogg. Ann. **99**, 225 (1856).
[3]) Pogg. Ann. **117**, 1 (1862).
[4]) Pogg. Ann. **151**, 378 (1874); **157**, 130 u. 273 (1876).
[5]) Gött. Nachr. 1879, 100. Wied. Ann. **6**, 207 (1879).
[6]) Pogg. Ann. **154**, 228 (1875).

Temperatureinfluss auf die Viskosität und Leitfähigkeit gemessen wurde, entwickelte dann C. Stephan[1]) folgende Ansicht: „Aus der Proportionalität des elektrolytischen Widerstandes mit den Koeffizienten der innern Reibung wird man schliessen müssen, dass die Reibung der Ionen am Lösungsmittel entweder der innern Reibung des letztern proportional oder so gross ist, dass jedes Ionenmolekül die benachbarten Moleküle des Lösungsmittels einfach mitnimmt. Unter der letztern Annahme, die mir plausibler erscheint, würde die Differenz der Leitungsfähigkeit verschiedener Salze lediglich durch die Grösse und Gestalt der Ionen bedingt sein."

Die genannte Proportionalität drückte Stephan durch die Formel aus:

$$\frac{K.H}{\varkappa.\eta} = q,$$

worin K und H Leitfähigkeit und Viskosität im Lösungsmittelgemisch, $\varkappa$ und η dieselben Grössen in rein wässeriger Lösung mit gleichem Salzgehalt sind, wo q eine Konstante darstellt, die nur vom Lösungsmittel, nicht aber vom Salze abhängig ist. Diese Formel ist deshalb bemerkenswert, weil später Walden eine ähnliche aufstellte, worin die Konstante vom Salze, nicht aber vom Lösungsmittel abhängig ist.

Zu einer die Stephansche Anschauung von der Teilnahme des Lösungsmittels an der Wanderung des Elektrolyten noch erweiternden Hypothese gelangte dann G. Ciamician[2]), von einem andern Gesichtspunkte ausgehend, nämlich der Erscheinung der elektrolytischen Dissociation in verschiedenen Lösungsmitteln. Die Tatsache, dass von organischen Flüssigkeiten vor allem jene die Fähigkeit besitzen, auf Salze dissociierend zu wirken, welche in chemischer Beziehung dem Wasser ähneln, also Hydroxyl- oder andere Oxygruppen enthalten, führte Ciamician zu der Annahme, dass die Moleküle des Elektrolyten unter der Einwirkung des Solvens in die Ionen gespalten werden, indem sich eine Anzahl von Molekeln des Lösungsmittels um die Ionen herumlagern, diese gleichsam einhüllend, wobei dann z. B. im Falle des Wassers bei den Kationen die Sauerstoffatome dem Ion zugekehrt sind, bei den Anionen die Wasserstoffatome.

Im Anschluss an die neuen Messungen über die Temperaturkoeffizienten der Ionenbeweglichkeit im Wasser weist Kohlrausch[3]) darauf hin, dass an der Hand des neuen Zahlenmaterials, das eine Reihe in-

[1]) Wied. Ann. **17**, 673 (1882).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 403 (1897).

[3]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1902, 572. Proc. Roy. Soc. **71**, 338 (1903).

teressanter Gesetzmässigkeiten zu erkennen gestattet, die Annahme von Wassersphären, welche die Ionen umgeben, zurzeit die plausibelste und auch wahrscheinlichste Erklärung für die genannten Erscheinungen bedeutet.

Es sind noch einige andere Tatsachen und Beziehungen bekannt geworden, welche diese Annahme stützen. Eine Untersuchung van der Waals[1]) über die Anwendung seiner bekannten Gleichung auf verdünnte Lösungen führt ihn zu dem Ergebnisse, dass, wenn y die Zahl der Ionen in einer Lösung bedeutet, und a und v die bekannten Grössen der Zustandsgleichung sind, der Differentialquotient $\frac{da}{dy}$ gross für Elektrolyte, $\frac{dv}{dy}$ dagegen klein sein wird.

Bei der Neutralisation einer starken Säure und Base ist eine Volumenvermehrung von rund 20 cm pro Mol $H^{\cdot}$, oder OH'-Ion beobachtet worden[2]). Da die $H^{\cdot}$ und OH'-Ionen im vereinigten Zustande als Wasser 18 ccm Raum einnehmen, so würde die Volumenvergrösserung bei der Neutralisation ausser diesen 18 ccm, selbst in dem Falle, dass die Ionen im gelösten Zustande kein eigenes Volumen beanspruchen, noch 2 ccm betragen. Im Sinne der Hydratationstheorie besagt dies, dass ein in Lösung befindliches $H^{\cdot}$- und OH'-Ion zusammen im Mindestfalle mit $^1/_9$ Mol H_2O verbunden ist. Jedenfalls ist der Betrag aber grösser, da die Ionen im Wasser einen geringen eigenen Raum einnehmen werden. Ein ähnliches Beispiel würde das Zusammenbringen einer $AgNO_3$- und HCl-Lösung sein; der Überschuss des Gesamtvolumens nach der Reaktion über die Summe der Einzelvolumina vor dem Zusammenbringen, vermehrt um das Volumen des gebildeten Chlorsilbers, gäbe ein Mass für das Minimum der Hydratation von $Ag^{\cdot} + Cl'$.

Hierher gehörig sind auch die Versuche von Mac. Gregor[3]) über das Volumen von konzentrierten und verdünnten Salzlösungen, die in vielen Fällen ergeben haben, dass das in der Lösung enthaltene Wasser einen geringern Raum einnimmt, als es ohne Salzzusatz einnehmen würde. Für einige Salze (z. B. NH_4Cl) war das Volumen in konzentrierten Lösungen zwar grösser, nahm aber bei weiterer Verdünnung ab, so dass auch dann in sehr verdünntem Zustande eine Kontraktion vorlag.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 215 (1891).

[2]) Siehe Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie. 2. Aufl. II, 1, 799.

[3]) Trans. Roy. Soc. Kanada **3**, 19 (1890). — Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 231 (1892).

Mit der gleichen Wahrscheinlichkeit, wie es für wässerige Lösungen der Fall ist, lässt sich für nicht wässerige Lösungen die Existenz von Ionensolvaten nicht aufweisen, da die hierzu erforderlichen Messungen bisher nicht im gleichen Umfange und mit der gleichen systematischen Vollständigkeit wie bei wässerigen Lösungen ausgeführt werden konnten und auch oft mit besondern Schwierigkeiten zu kämpfen hatten. Im allgemeinen jedoch finden wir auch bei beliebigen Lösungsmitteln dieselben Beziehungen wieder, die zwischen Wasser und gelöstem Stoff nachgewiesen sind. Die Versuche von Stephan an einem Gemisch zweier Solvenzien haben wir bereits erwähnt; die zahlreichen Untersuchungen an verschiedenen Lösungsmitteln und Gemischen sollen nicht einzeln angeführt werden, sie bestätigen im grossen und ganzen die Regel, dass demjenigen Lösungsmittel, welches vor einem andern eine grössere Fluidität besitzt, auch eine grössere Leitfähigkeit für beliebige Salze zukommt. Freilich sind einige bedeutsame Ausnahmen bekannt geworden, so ist sowohl für Methylalkohol wie für Aceton die Fluidität grösser als für Wasser, die Leitfähigkeit jedoch geringer als im Wasser. Beachtenswert sind auch die Versuche von Jones[1]) an Gemischen von Wasser mit Methyl- und Äthylalkohol; für eine Reihe von Salzen zeigte sich für die Leitfähigkeit bei steigendem Gehalt an Alkohol ein ausgeprägtes Minimum und an gleicher Stelle ebenfalls ein Minimum der Fluidität. Lag kein Leitfähigkeitsminimum vor, so wurde auch kein solches der Fluidität konstatiert.

Eine systematische Untersuchung des elektrolytischen Verhaltens eines und desselben Salzes in den verschiedensten organischen Lösungsmitteln verdanken wir Walden. In seiner dritten Abhandlung[2]) über diesen Gegenstand stellt Walden die quantitativen Schlussfolgerungen über die Messungen der Leitfähigkeit von $N(C_2H_5)_4\,J$ in ca. 30 verschiedenen Lösungs- und Ionisierungsmitteln und der Fluidität derselben in zwei Absätzen auf. Wir geben den Inhalt derselben kurz wieder.

1. Die Grenzwerte Λ_∞ bei 25° sind umgekehrt proportional den zugehörigen Reibungskoeffizienten bei der gleichen Temperatur.

$$\Lambda_\infty \cdot \eta_\infty = \text{konst.} = 0{\cdot}700.$$

2. Sowohl die Fluidität als auch das elektrische Leitvermögen werden durch Temperaturänderungen in der gleichen Weise beeinflusst. Bei der Temperatur 0° gilt für die gleichen Lösungsmittel, von denen diesmal etwa 20 untersucht wurden:

[1]) Jones u. Lindsay, Am. Chem. Journ. **28**, 329 (1902); Jones u. Carrol, ibid. **32**, 521 (1904). — Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 129 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 244 (1906).

$$\Lambda_{\infty}^{0^0} \cdot \eta_{\infty}^{0^0} = \text{konst.} = 0{\cdot}700.$$

Diese Resultate werden dann mit folgenden Worten zusammengefasst: „Bei Anwendung eines und desselben Elektrolyten $N(C_2H_5)_4 J$ ist für nichtwässerige (organische) Solvenzien das Produkt aus der innern Reibung und dem Grenzwert der Leitfähigkeit von der Natur des Solvens und von der Temperatur unabhängig, also:

$$\frac{d(\Lambda_{\infty} \cdot \eta_{\infty})}{d\vartheta} = 0.$$

Man kann daher, wie es Kohlrausch unlängst vorbildlich für wässerige Lösungen getan hat, annehmen, dass das wandernde Ion mit einer grössern Anzahl Molekeln des Lösungsmittels associiert ist und nunmehr eine Reibung erfährt, die praktisch zusammenfällt mit der Reibung des Solvens."

Es soll nicht unterlassen werden, einige Bedenken zu erwähnen, die in jüngster Zeit den Waldenschen Schlussfolgerungen von L. Pissarjewski und E. Karp[1]) gemacht worden sind. Diese Autoren weisen zunächst darauf hin, dass von Arrhenius[2]) gefunden wurde, dass die innere Reibung des Wassers beim Auflösen geringer Mengen von Salzen verringert wird, und folgern daraus, dass die Ionen infolgedessen eine kleinere Reibung erfahren müssen als die Moleküle des Wassers. Die Waldenschen Forschungen werden dann so gedeutet, dass aus der Proportionalität zwischen Wanderungsgeschwindigkeit und Fluidität der Salzlösung der Schluss gezogen werden kann: je grösser die Reibung zwischen den Teilen des Lösungsmittels, um so schwieriger wird es den Ionen fallen, hindurch zu kommen, gleichzeitig kann jedoch die innere Reibung der Lösung (welche der Ausflusszeit proportional ist) kleiner sein, wenn die Ionen oder die Komplexe von Ionen und Molekeln des Lösungsmittels von kleinerer Dimension sind als die associierten Moleküle des letztern.

Die bisher angeführten Gesetzmässigkeiten gestatten im allgemeinen keine weitern Schlüsse über die Grösse der Molekülkomplexe. Wo die Gesetzmässigkeiten fehlen oder nur ungenügend vorhanden sind, wird man auch die die Ionen umgebenden Hüllen als fehlend oder zu gering annehmen, so dass die spez. Eigenschaften des Ions selbst, sowie sein chemisches Verhalten zum Lösungsmittel nunmehr seinen Reibungswiderstand bestimmen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 257 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 285 (1887).

Erster Teil.

Berechnung der Ionenhydratation aus der Überführungszahl und der Ionenbeweglichkeit.

Unter den Gesetzmässigkeiten und Beziehungen, welche die Annahme von Ionenhydraten in wässerigen Lösungen fordern, sind es vor allem drei aus dem Studium der elektrischen Leitfähigkeit gewonnene Kriterien, die in besonders überzeugender Weise für eine Hydrattheorie sprechen:

1. Die Ionenbeweglichkeit (Kohlrauschsche Zahl l_A und l_K) sollte — ceteris paribus — nur vom Ionenvolumen abhängen. Es zeigen sich aber ausserordentlich grosse Unterschiede im Verhältnis der Ionenvolumina und -beweglichkeiten. So steigen, um ein konkretes Beispiel zu geben, für die Ionen *Li*, *Na*, *K*, *Rb* und *Cs* die Atomvolumina von 22 auf 71, trotzdem aber nehmen die Beweglichkeiten, während man ein Fallen hätte erwarten sollen, im Gegenteil in der gleichen Reihenfolge von 33·4 auf 68·2 zu. Am besten wird diese Erfahrungstatsache durch die Annahme erklärt, dass die einzelnen Ionen eine verschiedene Anzahl Wassermoleküle angelagert haben.

2. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist für die grosse Mehrzahl der einwertigen Ionen von annähernd gleichem Betrage und gleich dem Temperaturkoeffizienten der Fluidität des Wassers[1]). Dies spricht dafür, dass man es nicht mit einer Reibung der Ionen selbst am Lösungsmittel, sondern mit der Reibung von Wasserteilchen im Wasser zu tun hat.

3. An etwa 30 verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigte Walden[2]), dass mit grosser Schärfe das Produkt aus der innern Rei-

[1]) Kohlrausch, K. preuss. Akad. d. Wiss. Berlin **26**, 572 (1902).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 244 (1906).

bung und dem Grenzwert der Leitfähigkeit bei Anwendung des gleichen Elektrolyten von der Natur des Solvens und von der Temperatur unabhängig ist. Er folgert daraus, dass das wandernde Ion mit einer grössern Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels umgeben sei und nunmehr eine Reibung erfahre, die mit der des Solvens zusammenfällt. Dass dieser Schluss zwar sehr wahrscheinlich, an sich aber durchaus nicht zwingend ist, darauf ist erst jüngst wieder aufmerksam gemacht worden[1]).

Aber auch diese drei Kriterien geben bei näherer Prüfung nur ein Wahrscheinlichkeitsurteil über das Vorhandensein von Ionenhydraten, keineswegs einen zwingenden Beweis. Ein solcher kann nur dadurch erbracht werden, dass man nachweist, dass aus verschiedenen, voneinander unabhängigen Beobachtungen sich die gleiche Grösse der Ionenhydrate ergibt. Wie im Verlaufe der Arbeit gezeigt wird, stimmen die einerseits aus den Beweglichkeiten ermittelten, anderseits aus der Änderung der Überführungszahlen mit der Konzentration berechneten Grössen der Ionenhydratation miteinander überein. Das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial gestattet freilich nur in wenigen Fällen, die Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration einigermassen genau zu berechnen. Wird später an einem grössern Tatsachenmaterial die gleiche Übereinstimmung gefunden, so wäre dadurch der Beweis der Existenz von Ionenhydraten in wässerigen Lösungen geführt.

Der erste, der den Versuch unternahm, die Grösse der Hydratation quantitativ zu bestimmen, war Nernst[2]). Einer der von ihm eingeschlagenen Wege beruht darauf, dass der Lösung eines Elektrolyten ein indifferenter Stoff in gleichmässiger und bekannter Konzentration hinzugefügt und nach erfolgter Elektrolyse die Konzentrationsänderung in bezug auf diesen Stoff gemessen wurde. Fände kein Transport von Wasser durch die Ionenbewegung statt, oder würde nach der einen Elektrode ebensoviel Wasser hingeführt, als von der andern fortgeführt, so müsste die Konzentration des Nichtelektrolyten unverändert geblieben sein. Aus der gefundenen Konzentrationsänderung lässt sich rückwärts ein Schluss auf die Hydratation ziehen. Wie leicht einzusehen ist, ergibt ein solcher Versuch nicht die Einzelwerte der an ein Kation und ein Anion

[1]) L. Pissarjewski und E. Karp, Zeitschr. f. physik. Chemie **63**, 257 (1908).

[2]) Gött. Nachr. 1900, Heft 1. Garrard und Oppermann, Gött. Nachr. 1900, Heft 1. Ferner Buchböck, Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 563 (1906) und Washburn, Tech. Quart **21**, Nr. 2 und 3 (1908).

angelagerten Wassermengen, sondern einen Gesamtbetrag, der abhängig ist von der Differenz der Einzelhydratation und der relativen Geschwindigkeit der Ionen. Denn je rascher die eine Ionenart gegenüber der andern wandert, um so grösser muss — bei gleicher Hydratation — die in gleicher Zeit überführte Wassermenge sein. Die Bestimmung der Hydratation nach dieser Nernstschen Methode ist somit abhängig gemacht von der Kenntnis der Überführungszahl, wobei man diese in erster Annäherung als von der Konzentration unabhängig annehmen darf.

Die Überführungszahl wird nun selbst in zweifacher Weise durch das Vorhandensein von Ionenhydraten beeinflusst, am geringsten in verdünnten Lösungen, stärker in konzentriertern, und es soll im folgenden gezeigt werden, dass sich in der Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration ein Mittel zur Bestimmung der Hydratation oder wenigstens einer hierauf bezüglichen Funktion darbietet.

Berechnung der Hydratation aus der Veränderung der Überführungszahl mit der Konzentration.

Der erste Einfluss der Hydratation auf die Überführungszahl betrifft die Beweglichkeit der Ionen selbst. In der Einleitung wurde darauf hingewiesen, dass diese eine Funktion des Volumens ist. Je stärker die Anlagerung von Wassermolekülen ist, um so grösser wird das Volumen, um so kleiner muss also die Beweglichkeit werden. Nach dem Massenwirkungsgesetz kann die Zahl der gebundenen Wassermoleküle nur mit der Verdünnung zunehmen. Aus der hinreichenden Übereinstimmung zwischen der Bestimmung des Dissociationsgrades aus Leitfähigkeitsmessungen einerseits und aus Gefrierpunktsmessungen anderseits[1]) von 0·001—0.1-norm. darf man schliessen, dass innerhalb dieses Konzentrationsgebietes die Ionenbeweglichkeit von der Konzentration nahezu unabhängig ist. Die aus dem Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten abgeleitete Überführungszahl, die also mit der experimentell ermittelten übereinstimmen würde, falls keine Hydratation stattfände, soll im folgenden „wahre Überführungszahl" genannt werden. Bei geringen Konzentrationen ist also die wahre Überführungszahl konstant.

In mehr als 0·1-norm. Lösungen werden sich infolge der Änderung der Ionenhydratation auch die Beweglichkeiten ändern. Und zwar werden sie mit der Konzentration, da die Hydratation abnimmt, zunehmen, jedoch bei beiden Ionenarten im allgemeinen in ungleichem

[1]) Drucker, Die Anomalien der starken Elektrolyte. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart 1905.

Masse. Ändert sich aber das Verhältnis der Beweglichkeiten, so ändert sich damit auch die Überführungszahl. Bei höhern Konzentrationen ist also auch die wahre, wie die experimentelle Überführungszahl, wie im folgenden gezeigt wird, schon bei geringern, infolge der Änderung der Hydratation eine Funktion der Konzentration.

Der zweite, bedeutsamere Einfluss der Hydratation auf die Überführungszahl besteht in der Überführung von Wasser mit den Ionen des Elektrolyten. Die hierdurch an den Elektroden hervorgerufene Konzentrationsänderung gestattet, die Grösse der Hydratation in folgender Weise zu berechnen.

Betrachtet man die Lösung eines binären Elektrolyten, von dem 1 Äquivalent in a Molen Wasser gelöst ist, und schickt einen Strom von 1 F hindurch, so befinden sich nach der Elektrolyse an der Anode in a Molen Wasser $1 + n_a$ Äquivalente Elektrolyt, wenn n_a die experimentelle Überführungszahl (bezogen auf das Anion) bei der vorliegenden Verdünnung a bezeichnet, und die Konzentrationsänderung auf die unmittelbare Umgebung der Anode, also innerhalb der betrachteten a Mole Wasser, beschränkt bleibt. Untersucht man nun nicht a Mole, sondern $a + x$ Mole Wasser auf ihren Gehalt nach der Elektrolyse, so finden sich darin, da die Konzentration der hinzukommenden x Mole unverändert geblieben sein soll, $1 + n_a + \frac{x}{a}$ Äquivalente Elektrolyt. Ist nun weiter die wahre Überführungszahl (bezogen auf das Anion) bei der vorliegenden Verdünnung a mit w_a bezeichnet, und wird ferner die Anzahl der an einem Kation, bzw. an einem Anion gebundenen Wassermoleküle K und A genannt, dann ist die Differenz des durch den Strom von 1 F nach entgegengesetzten Richtungen erfolgten Wassertransportes:

$$w_a \,.\, A - (1 - w_a)\ K = x. \qquad (1)$$

Nimmt man an, x habe an der Anode einen positiven Wert, so werden in $(a + x)$ Molen Wasser in der Umgebung der Anode nach der Elektrolyse $(1 + w_a)$ Äquivalente Elektrolyt gefunden werden. Aus dem Vergleich dieser Zahl mit der oben angegebenen Menge $1 + n_a + \frac{x}{a}$ ergibt sich:

$$1 + w_a = 1 + n_a + \frac{x}{a}$$

also:

$$n_a = w_a - \frac{x}{a}, \qquad (2)$$

worin x durch Gleichung (1) näher bestimmt ist.

Wird a sehr gross, so verschwindet $\frac{x}{a}$, und man erhält für unendliche Verdünnung:

$$n_\infty = w_\infty,$$

also die experimentelle Überführungszahl wird in diesem Falle gleich der wahren Überführungszahl.

Führt man für a den reziproken Wert, die Konzentration c ein, so wird:

$$-\frac{dn}{dc} = x. \qquad (3)$$

Es lässt also der Verlauf der Kurve für die Überführungszahl bei veränderter Konzentration unmittelbar einen Schluss auf die Grösse x zu, die man passend als Überführungszahl des Wassers mit einem bestimmten Elektrolyten bezeichnen kann.

Die Bedeutung von Gleichung (2) liegt darin, dass man aus ihr die Grösse x, die also ein Mass für die Hydratation ist, berechnen kann, wenn die experimentelle Überführungszahl für die Verdünnung a gemessen wird, und ausserdem die wahre Überführungszahl bekannt ist. Anderseits gestattet Gleichung (2), wenn die experimentelle Überführungszahl bei zwei verschiedenen Konzentrationen gemessen wird, die Elimination von x und somit die Berechnung von w innerhalb des Bereiches, wo w als konstant angesehen werden kann.

Bestimmung der Hydratation aus der Überführungszahl.

Will man die Zahlen, die sich in der Literatur finden, zur Berechnung von x nach Gleichung (2) benutzen, so ist man genötigt, auf die älteren Messungen von Hittorf, Wiedemann und andern zurückzugreifen, da in neuerer Zeit Überführungsversuche durchweg nur in sehr verdünnten Lösungen angestellt wurden, um die Komplikation der konzentrierten Lösungen zu vermeiden.

Ersetzt man in Gleichung (2) die Verdünnung a durch die Konzentration c, so erhält man:

$$n_c = w_c - c \,.\, x,$$

die Gleichung einer Geraden in bezug auf n und c, solange w_c und x konstant sind. Zur Prüfung dieser Gleichung wurden in den Figg. 1—5 von denjenigen Salzen, von denen eine hinreichende Anzahl von Beobachtungen bei verschiedenen mittlern Konzentrationen vorliegen, die Überführungszahlen und die zugehörigen Konzentrationen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen. Die Konzentration ist hierbei in Molen pro Liter anstatt Molen Elektrolyt in Molen Wasser angegeben, was aber für den Charakter der Kurven belanglos ist. Bedenkt

man, dass es in der Art der graphischen Darstellung liegt, dass an den Orten geringer Konzentration die Überführungszahlen nahe zusammen-

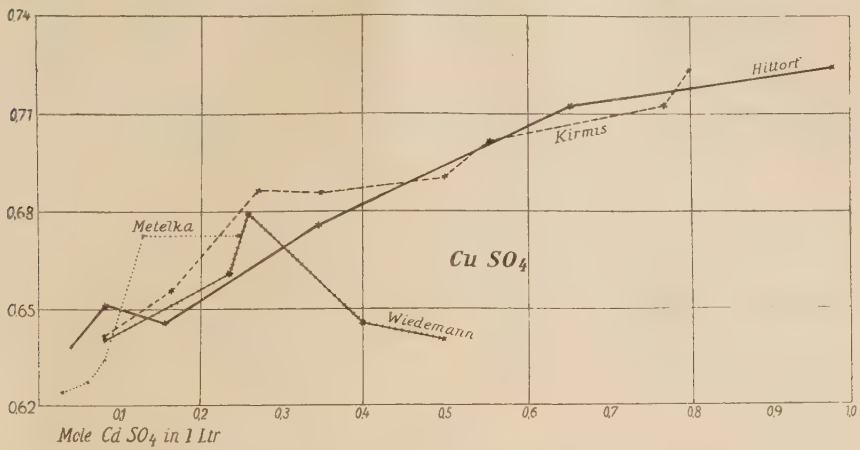

Fig. 1.

rücken, wodurch geringe Fehler in den Messungen stärker zum Ausdruck gebracht werden, als an Orten höherer Konzentration, so ergibt

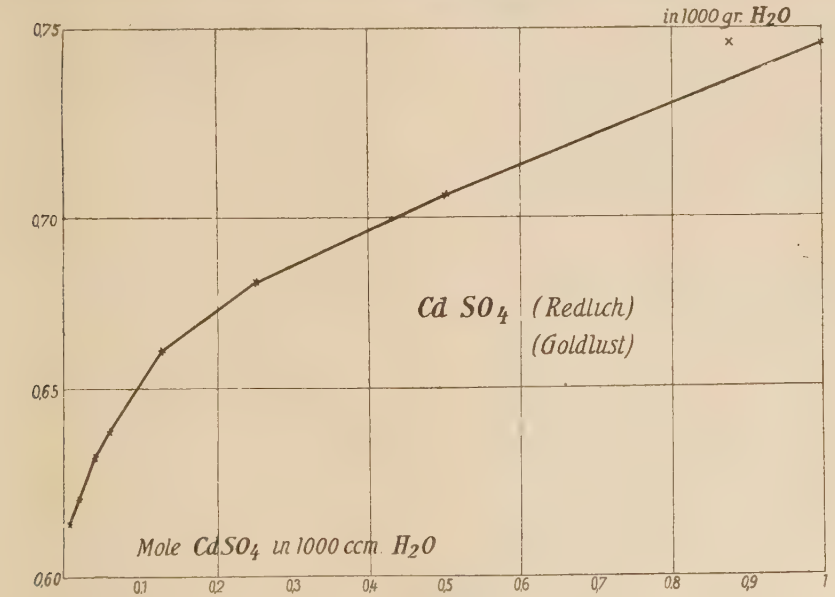

Fig. 2.

sich, dass bis etwa 0·2-norm. die (n, c)-Kurve einen annähernd geradlinigen Verlauf nimmt.

Bei der Beurteilung des Gesamtverlaufes der Kurven über das

ganze Konzentrationsgebiet springen zwei charakteristische Merkmale sofort in die Augen:

1. Diejenigen Kurven, bei denen die experimentelle Überführungs-

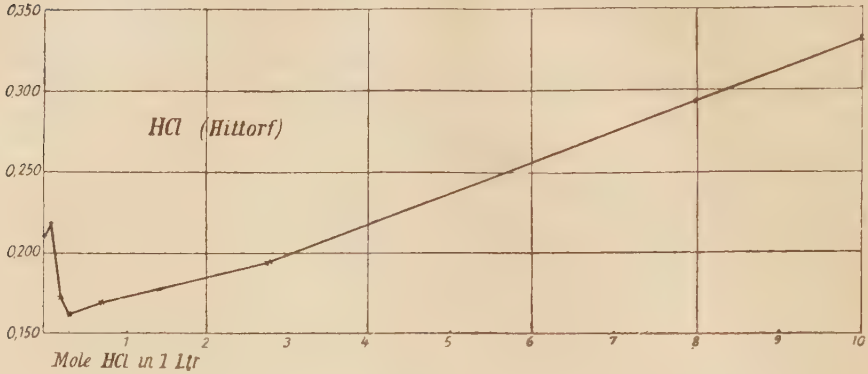

Fig. 3.

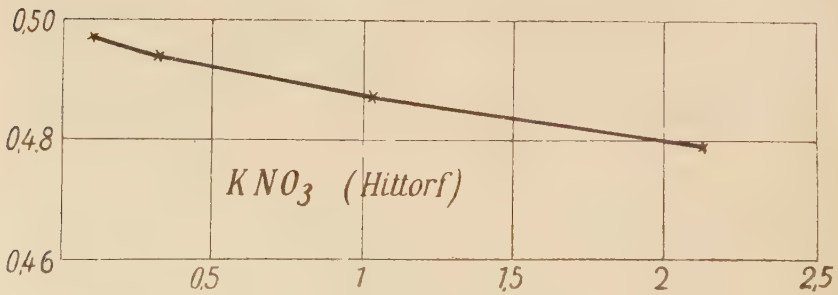

Fig. 4.

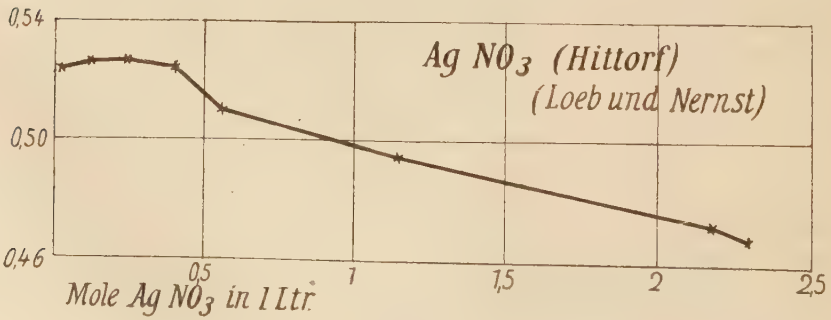

Fig. 5.

zahl grösser als 0·5 ist, sind konkav gegen die Abszissenachse, diejenigen, bei denen sie kleiner ist als 0·5, sind konvex.

2. Die Änderung der experimentellen Überführungszahl mit der

Konzentration nimmt mit steigender Konzentration ab, ist also am grössten in starker Verdünnung.

Das gleiche Verhalten zeigen auch, soweit Beobachtungsdaten vorliegen, die andern Elektrolyte.

Dieses typische Verhalten der Kurven lässt sich gut aus obigen Formeln erklären. Vereinigt man Gleichung (1) und (3), so erhält man:

$$\frac{dn}{dc} = (1 - w)\ K - wA. \qquad (4)$$

Bei $CuSO_4$ und $CdSO_4$ (Figg. 1 und 2) ist $\frac{dn}{dc}$ positiv und $w > 0{\cdot}5$. Derartige Kurven sollen Kurven erster Art genannt werden. Aus Gleichung (4) folgt, dass dann $K > A$ sein muss Bei HCl und KNO_3 (Figg. 3 und 4) ist für geringe Konzentration $\frac{dn}{dc}$ negativ und $w < 0{\cdot}5$ folglich $A > K$. Diese Kurven mögen Kurven zweiter Art heissen.

Aus dem Verlauf der (n, c)-Kurven lässt sich also entnehmen, dass bei jedem Elektrolyten, dessen Ionenbeweglichkeiten merklich verschieden sind, das langsamer wandernde Ion die grössere Hydratation besitzt. Ist nun weiter in einem bestimmten Falle $K > A$, so nimmt, wenn die Massenwirkungskonstanten für die Hydratation des Anions und Kations annähernd gleich sind, nach dem Massenwirkungsgesetz A zuerst ab, während K noch unverändert bleibt. Und zwar ist die Abnahme von A stets langsamer, die von K, welche später einsetzt, weit rascher. Es wird also anfangs nur die Hydratation des Anions geringer, wodurch eine Zunahme von w bedingt ist. Aus Gleichung (4) folgt, dass die Abnahme von A ein Wachsen von $\frac{dn}{dc}$, die Zunahme von w aber eine Abnahme von $\frac{dn}{dc}$ bedingt. Bei den Kurven erster Art ist insgesamt eine Abnahme von $\frac{dn}{dc}$ zu beobachten. Die Wirkung der Zunahme von w überwiegt also die der Abnahme von A.

Wendet man die gleiche Betrachtung auf den Fall $A > K$ an, so ergibt sich eine Zunahme von $\frac{dn}{dc}$, da w diesmal kleiner wird. Die Kurven zweiter Art bestätigen diesen Schluss, indem sie zeigen, dass die Krümmung konkav gegen die Abszissenachse ist.

Die vorstehenden Betrachtungen beschränken sich auf verdünnte Lösungen. In konzentrierten liegen, selbst wenn man die Komplexsalzbildung ausser acht lässt, die Verhältnisse komplizierter, da ausser der Hydratation der einen Ionengattung nun auch die der andern abzunehmen beginnt, und zwar, wie schon erwähnt, in weit rascherem

Masse. Hieraus folgt, dass die (n, c)-Kurven Maxima und Minima aufweisen können. Es erscheint zwecklos, die Betrachtung auf dieses Gebiet auszudehnen, da die Zahl der Unbekannten nun zu gross ist, um genaueres aussagen zu können. Es seien hierbei nur die interessanten Verhältnisse bei *HCl* erwähnt, wo die (n, c)-Kurve nach Hittorfs Messungen bei 0·2-norm. ein Minimum besitzt[1]) und dann fortgesetzt ansteigt bis zu Werten von n, welche diejenigen in grosser Verdünnung weit übertreffen.

Fasst man die aus der Diskussion der (n, c)-Kurven gewonnenen Ergebnisse kurz zusammen, so lässt sich sagen:

1. Wandert in grosser Verdünnung das Anion rascher als das Kation, so ist im allgemeinen die Hydratation des letztern grösser als die des erstern.

2. Im gleichen Falle nimmt die wahre Überführungszahl mit steigender Konzentration im Anfang zu, im entgegengesetzten Falle nimmt sie anfangs ab. Die Unterschiede in den Beweglichkeiten der beiden Ionenarten werden sich also in beiden Fällen vergrössern.

In letzter Zeit ist häufig darauf hingewiesen worden[2]), dass die aus den Ionenbeweglichkeiten berechneten und die aus Überführungsversuchen experimentell gemessenen Überführungszahlen für einige Elektrolyte nicht übereinstimmen. Die Ursache dieser Diskrepanz erkennt man ohne weiteres aus der Betrachtung obiger Kurven. Auch in den verdünntesten Lösungen, in denen Überführungsbestimmungen mit hinreichender Genauigkeit ausgeführt werden können (0·005-norm.). ändert sich die experimentelle Überführungszahl immer noch mit der Konzentration. Man darf also bei den Überführungszahlen ebensowenig wie bei den Ionenbeweglichkeiten die für eine bestimmte Konzentration ermittelte Zahl als Überführungszahl für unendliche Verdünnung annehmen. In der Tat liegen auch bei *HCl*, $CuSO_4$, $CdSO_4$ usw. die experimentellen, in verdünnten Lösungen gemessenen Überführungszahlen auf einer Kurve, aus deren Verlauf bei Extrapolation auf unendliche Verdünnung sich in grosser Annäherung derjenige Wert ergibt, der aus den Ionenbeweglichkeiten berechnet ist. Die Werte selbst aber sind von diesem Wert durchwegs merklich verschieden. Die Abweichung der experimentellen Überführungszahl von der aus der Beweglichkeit berechneten liegen also stets nach der unter der Annahme einer Änderung der Überführungszahl durch Hydratation

[1]) Wie im zweiten Teile dieser Arbeit gezeigt wird, liegt das Minimum erst bei etwa 1-norm. (siehe Fig. 6, S. 45).

[2]) Noyes und Kato, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 420 (1908). Drucker und Kršnjavi, Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 731 (1908).

vorausberechneten Richtung. Es wird daher auch im folgenden als Überführungszahl für unendliche Verdünnung stets der aus den Beweglichkeiten berechnete Wert eingesetzt, da dieser nach dem heutigen Stande der Wissenschaft richtiger sein dürfte als der aus Überführungsmessungen entnommene Wert.

Aus der Neigung der (n, c)-Kurven in grosser Verdünnung erhalten wir direkt den Wert x, also die Überführungszahl des Wassers für jeden Elektrolyten. In folgender Tabelle sind diese Werte für die in Fig. 1 bis 5 dargestellten Kurven, sowie auch für einige weitere Stoffe, bei denen sich aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial der Wert x noch in erster Annäherung ermitteln lässt, wiedergegeben.

Tabelle 1.

Elektrolyt	$CuSO_4$	$CdSO_4$	$AgNO_3$	KNO_2	HCl
x-Wert	— 12	— 13	— 3·5	+ 0·8	+ 4
Elektrolyt	$LiCl$ [1])	$LiOH$ [2])	LiJ [3])	$NaCl$ [4])	HNO_3 [5])
x-Wert	— 20	— 15	— 9	— 11	+ 5·4
Elektrolyt	KCl [6])	KBr [7])	KJ [8])	$KClO_3$ [9])	
x-Wert	0	0	0	+ 3·8	

Hieraus kann man nach Gleichung (2), wenn A bekannt ist, K und umgekehrt berechnen. Da man aber zunächst keinerlei Anhaltspunkte für die Werte von A und K bei den einzelnen Elektrolyten hat, so muss diese Berechnung zunächst unterbleiben. Im folgenden Abschnitt wird gezeigt werden, wie man durch Kombination der aus der Überführungszahl und der Leitfähigkeit gewonnenen Werte zu einer Berechnung der Ionenhydratation gelangen kann.

Berechnung der Hydratation aus der Ionenbeweglichkeit.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist es auffallend, dass die Ionenbeweglichkeit nicht, wie man erwarten sollte, dem Atomvolumen umgekehrt proportional ist, sondern dass im Gegenteil gerade die Ionen mit dem grössten Atomvolumen auch die grösste Beweglichkeit besitzen. Nimmt man die Ionen als frei, nicht mit dem Lösungsmittel verbunden an, so lässt sich diese Erscheinung nicht erklären, da die Reibungskräfte zwischen Ionen und Lösungsmittel die erwähnten grossen

[1]) Kuschel, Goldhaber.
[2]) Kuschel, extrapoliert nach den Kurven für *LiCl* und *LiJ*.
[3]) Kuschel.
[4]) Hittorf, Wiedemann, Bogdan.
[5]) Noyes und Kato (1908).
[6]) und [7]) P. Bogdan.
[8]) und [9]) Hittorf.

Unterschiede nicht bewirken können. Eine Erklärung lässt sich aber auf Grund der Annahme finden, dass die Ionen in wässeriger Lösung von einer grossen Anzahl von Wassermolekülen umgeben sind.

Da die Geschwindigkeit der Ionen konstant (von der Zeit unabhängig) ist, so muss die bewegende Kraft gleich der Reibungskraft sein. Die auf eine Kugel im Innern einer Flüssigkeit von der Reibung hervorgerufene Gegenkraft ist, wenn diese eine konstante Geschwindigkeit angenommen hat, gleich:

$$6\varkappa\varrho\ Rc\ ^{1}),$$

worin ϱ den Koeffizienten der innern Reibung, R den Halbmesser der Kugel, und c die Geschwindigkeit bedeutet. Für zwei verschiedene Ionen ist also:

$$6\varkappa\varrho_1\ R_1c_1 = 6\varkappa\varrho_2\ R_2c_2. \tag{5}$$

Führt man zunächst die Hypothese ein, dass die Ionen von einer grossen Anzahl von Wassermolekülen umgeben sind und sich unter dem Einflusse der elektrischen Kräfte mit diesen zusammen in der Lösung fortbewegen, dann kann man einmal das Volumen der Ionen im Verhältnis zum Volumen der Wassermoleküle im Gesamtkomplex vernachlässigen und zweitens die innere Reibung zwischen Ionen und Wasser für alle Ionen gleich, und zwar gleich der innern Reibung des Wassers setzen.

Nennt man die Anzahl Mole Wasser, die mit 1 Mol eines Ions zusammen wandern m_1, m_2 usw. und die Volumina, die diese Wassermoleküle erfüllen, V_1, V_2 usw., so ist:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{V_1}{V_2}. \tag{6}$$

Setzt man ferner aus dem oben angeführten Grunde in Gleichung (5):

$$\varrho_1 = \varrho_2,$$

so ist:

$$\frac{R_1^3}{R_2^3} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{c_2^3}{c_1^3}. \tag{7}$$

Da sich nun die Geschwindigkeiten zweier Ionen wie ihre Beweglichkeiten, die wir mit L bezeichnen wollen, verhalten, also:

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{L_1}{L_2},$$

so erhält man schliesslich:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{L_2^3}{L_1^3}. \tag{8}$$

Diese Gleichung gilt ebenso für Anionen und Kationen untereinander

[1]) Stokes, Cambr. Phil. Trans. **9**, 58 (1850).

wie für Anionen und Kationen allein. Nennt man, wie oben, die mit 1 Mol eines Anions verbundene Anzahl Mole Wasser A, die mit 1 Mol eines Kations verbundene K und die Beweglichkeiten von Anion und Kation L_A und L_K, so geht Gleichung (8) über in:

$$\frac{A}{K} = \frac{L_K^3}{L_A^3}. \tag{9}$$

Wiederum erhält man also aus der Beweglichkeit nicht die Hydratation der einzelnen Ionen selbst, sondern nur A als Funktion von K. Durch Kombination von Gleichung (8) mit Gleichung (1) folgt:

$$A = \frac{x L_K^3}{L_K^3 w_a - (1 - w_a) L_A^3}, \tag{10a}$$

$$K = \frac{x L_A^3}{L_K^3 w_a - (1 - w_a) L_A^3}. \tag{10b}$$

In diesen Gleichungen sind die Beweglichkeiten der Ionen L für die gleichen Konzentrationen einzusetzen, auf welche sich die wahre Überführungszahl w_a bezieht. Die Gleichungen (10a und b) gelten also für jede Konzentration, soweit das Kohlrauschsche Gesetz der unabhängigen Wanderung gültig ist. Solange man aber keinen Weg kennt, den Dissociationsgrad exakt zu bestimmen, sind die Werte von L für beliebig konzentrierte Lösungen ebenfalls unbekannt. Nur in unendlich verdünnten Lösungen, in denen die Dissociation vollständig ist, kennt man die Beweglichkeit. Es wird dann:

$$L_A = l_A, \qquad L_K = l_K.$$

Für unendliche Verdünnung wird also aus Gleichung (9):

$$\frac{A}{K} = \frac{l_K^3}{l_A^3}, \tag{9a}$$

und die Gleichungen (10a und b) gehen über in:

$$A = \frac{x l_K^3}{l_K^3 w_\infty - (1 - w_\infty) l_A^3}.$$

$$K = \frac{x l_A^3}{l_K^3 w_\infty - (1 - w_\infty) l_A^3}.$$

Wird nun in dieser Gleichung für:

$$w_\infty = \frac{l_A}{l_A + l_K}$$

eingesetzt, so folgt:

$$A = x \frac{l_K^2}{l_A (l_K - l_A)}, \tag{11a}$$

$$K = x \frac{l_A^2}{l_K (l_K - l_A)}. \tag{11b}$$

Setzt man in diesen Gleichungen für x die in Tabelle 1 berechneten Werte und für l_A und l_K die neuesten von Kohlrausch angegebenen Zahlen[1]) ein, so erhält man die in Tabelle 2 zusammengestellten Zahlenwerte, wobei jedoch nur diejenigen Elektrolyte Berücksichtigung gefunden haben, deren x-Werte mit einiger Sicherheit bekannt sind. Hinter jeder Zahl ist in Klammer der Elektrolyt angeführt, aus dessen (n, c)-Kurve der x-Wert entnommen ist.

Tabelle 2.

Mole H_2O pro 1 Mol Ion.

$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$^1/_2\, Cd^{\cdot\cdot}$	$^1/_2\, Cu^{\cdot\cdot}$
0·2 (HCl)	16 (KNO_3)	33 ($AgNO_3$)	61 ($CdSO_4$)	57 ($CuSO_4$)
	$^1/_2\, SO_4^{\prime\prime}$	Cl'	NO_3'	
	19 ($CuSO_4$)	24 (HCl)	19 (KNO_3)	
	20 ($CdSO_4$)		23 ($AgNO_3$)	

Diese Werte sind noch mit erheblichen Unsicherheiten behaftet, da die x-Werte, wie oben angeführt, nur sehr angenähert bekannt sind. Man kann aber die Unsicherheiten der einzelnen x-Werte auf folgende Weise ausgleichen. Nach Gleichung (9a) kann aus jedem der oben angeführten Werte jeder andere berechnet werden, da die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen recht genau bekannt sind. Berechnet man also z. B. aus allen oben angeführten Werten die Hydratation des Cl', so erhält man die in Tabelle 3 zusammengestellten Werte.

Tabelle 3.

Mole H_2O pro 1 Mol Cl' berechnet aus:

$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$^1/_2\, Cd^{\cdot\cdot}$	$^1/_2\, Cu^{\cdot\cdot}$	$^1/_2\, SO_4^{\prime\prime}$	NO_3
24	16	19	23	21	23	19
					21	16

Aus diesen Einzelwerten berechnet sich die Hydratation des Cl' im Mittel zu 21.

Unter Zugrundelegung dieses Wertes kann man nun die Hydratation der einzelnen Ionen auf zwei verschiedene Weisen berechnen, nämlich:

1. aus der Ionenbeweglichkeit nach Gleichung (9a), indem man den soeben für Cl' abgeleiteten Mittelwert zugrunde legt, und

2. aus der Änderung der Überführungszahl nach Gleichung (1) und Tabelle 1. Hierbei ist wieder hinter jeder Zahl in Klammern der Elektrolyt hinzugefügt, aus dessen x-Wert die Hydratation berechnet wurde.

Die auf diesen beiden Wegen erhaltenen Werte sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

[1]) Lehrbuch der praktischen Physik, X. Aufl., Leipzig 1905, S. 639 und Z. f. Elektroch. **13**, 333 (1907).

Tabelle 4.

Mole H_2O pro 1 Mol Ion berechnet für:

$H^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$^1/_2\,Cd^{\cdot\cdot}$	$^1/_2\,Cu^{\cdot\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$Li^{\cdot}$
Aus der Ionenbeweglichkeit:						
0·2	22	37	55	56	71	158
Aus der Änderung der Überführungszahl:						
—0·4 (*HCl*) —1 (HNO_3)	21 (*KCl*) 21 (*KBr*) 21 (*KJ*) 23 ($KClO_3$) 22 (KNO_3)	36 ($AgNO_3$)	57 ($CdSO_4$)	55 ($CuSO_4$)	59 (*NaCl*)	150 (*LiOH*) 100 (*LiCl*) 68 (*LiJ*)

OH'	$^1/_2\,SO_4''$	Br'	J'	Cl'	NO_3'	ClO_3'
Aus der Ionenbeweglichkeit:						
11	18	20	20	21	25	35
Aus der Änderung der Überführungszahl:						
12 (*LiOH*)	18 ($CuSO_4$) 18 ($CdSO_4$)	21 (*KBr*)	21 (*KJ*) 64 (*LiJ*)	23 (*HCl*) 22 (*KCl*) 29 (*NaCl*) 50 (*LiCl*)	33 (HNO_3) 25 (KNO_3) 26 ($AgNO_3$)	34 ($KClO_3$)

Die gute Übereinstimmung dieser Zahlen ist um so bemerkenswerter, als die experimentelle Bestimmung der Überführungszahlen zu einer Zeit ausgeführt wurde, als man noch nicht auf die Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration Wert legte, geschweige denn eine gesetzmässige Beziehung zwischen dieser und der Beweglichkeit vermutete. Die Abweichungen, die bei *Na* merklich, bei *Li* stärker in der Richtung liegen, dass die Hydratation des Kations zu klein, die des Anions zu gross ermittelt ist, ist möglicherweise durch Komplexsalzbildung zu erklären.

Die zur Ausführung obiger Berechnung zunächst eingeführten Hilfshypothesen erscheinen auf Grund der Ergebnisse berechtigt. Die Reibung zwischen Ionen und Wasser muss bei der grossen Hydratation der meisten Ionen gleich der innern Reibung des Wassers sein, da ja das im Zentrum des Komplexes liegende Ion vollkommen von Wassermolekülen eingeschlossen ist. Ebenso kommt bei den meisten Ionen gegenüber dem grossen Volumen der vielen um das Ion gruppierten Wassermoleküle ihr Eigenvolumen kaum in Betracht. Eine Ausnahme bildet von den hier erwähnten Ionen nur $H^{\cdot}$, das somit das einzige, nichthydratisierte Ion ist.

Nach obiger Berechnung ist also die Hydratation der meisten Ionen weit grösser, als man bisher vermutet hatte, und man könnte es zunächst

für unwahrscheinlich halten, dass eine derartig starke Hydratation bei den vielen Untersuchungen über wässerige Lösungen bisher übersehen wurde. Auch müsste sich ferner bei geeigneter Wahl des Elektrolyten eine derartig starke Hydratation durch Diffusionsversuche unter Beifügung eines indifferenten Stoffes[1]) und durch Messung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten[2]) direkt ermitteln lassen. Es sollen daher auch die Konsequenzen, die sich aus der Vorstellung einer so grossen Ionenhydratation ergeben, nicht eher geprüft werden, bevor nicht durch eine weitere Ausdehnung der Berechnungen und Versuche die Grundlagen dieser Vorstellung sichergestellt sind.

Die oben angegebenen Hydratationswerte beziehen sich natürlich nur auf sehr verdünnte Lösungen. Schon bei Lösungen, die stärker als 0·1-norm. sind, die also noch zum Gebiete der verdünnten Lösungen gehören, wird die Hydratation abnehmen. Die meisten bisher angewandten Methoden zur Bestimmung der Ionenhydratation bezogen sich nun entweder auf konzentriertere Lösungen, oder sie gaben nur ein Verhältnis der Hydratationen der Einzelionen, aber keine Absolutwerte. Die neuen Berechnungen widersprechen also den frühern Ergebnissen nicht.

Die gleichen Betrachtungen lassen sich natürlich auch auf nichtwässerige Lösungen anwenden. Sobald das nötige experimentelle Material vorliegt, wird man also in ganz analoger Weise, wie hier für Wasser ausgeführt, für jedes Solvens die Grösse der Solvationen berechnen können.

Zusammenfassung.

Unter der Einführung gewisser, die Berechnung vereinfachender Voraussetzungen lässt sich die Ionenhydratation erstens aus der Änderung der Überführungszahl mit der Konzentration und zweitens aus der Ionenbeweglichkeit berechnen. Die hierbei für unendlich verdünnte Lösung berechneten Ionenhydratationen sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Diese Berechnung lässt die Hydratation der meisten Ionen in wässeriger Lösung grösser erscheinen, als bisher vermutet wurde. Auf Grund dieses Befundes müsste man annehmen, dass die Ionen in wässeriger Lösung von einer grossen Anzahl von Wassermolekülen umgeben sind und unter dem Einfluss der elektrischen Kräfte mit diesen zusammen durch die Lösung wandern. Die Ionen in wässeriger Lösung würden dann also in ihrer Zusammensetzung und Grösse den Gasionen gleichen.

[1]) Derartige Messungen sind auf Veranlassung von Nernst durch Lotmar, Gött. Nachr. 1900, Heft 1, ausgeführt worden.

[2]) Näheres siehe Reinhold, Z. f. Elektroch. **14**, 765 (1908).

Zweiter Teil.

Die Überführungszahl der Salzsäure.

Das Kohlrauschsche Gesetz der „unabhängigen Beweglichkeit" der Ionen in wässeriger Lösung ist, wie der Vergleich der Äquivalentleitvermögen von je 4 Elektrolyten mit je 2 gemeinsamen Anionen und Kationen zeigt[1]), in ideal verdünnten Lösungen streng gültig. Die Abweichungen liegen innerhalb der möglichen Versuchsfehler. Aber der Vergleich der Leitfähigkeitswerte für höhere Konzentrationen (von 0·1 bis 0·001-norm.) zeigt, dass dieses Gesetz für binäre Salze und für starke binäre Säuren und Basen, bei denen der Dissociationsgrad innerhalb dieser Konzentrationen annähernd der gleiche ist, in diesem ganzen Konzentrationsintervall, wenn auch nicht streng, so doch wenigstens angenähert gültig ist. Man sollte daher vermuten, dass in diesem Konzentrationsintervall auch die Überführungszahl (Ü.-Z.) wenigstens annähernd eine Konstante ist. Aber, wie schon aus den ältern Überführungsmessungen von Hittorf, Kuschel und andern hervorgeht, ist dies nicht der Fall. Daher findet auch Kohlrausch in der oben erwähnten Abhandlung bei der Prüfung seines Gesetzes der unabhängigen Ionenbeweglichkeit, dass die Übereinstimmung zwischen Versuch und Theorie bei Benutzung der Ü.-Z. erheblich schlechter ist als bei der Benutzung der Äquivalentleitvermögen. Es rührt dies daher, dass über den Verlauf der Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration bisher wenig bekannt und daher die Extrapolation der Ü.-Z. von den beobachteten Konzentrationen zu unendlich verdünnten Lösungen mit grossen Unsicherheiten behaftet ist. Nur eins konnte ich schon im ersten Teile dieser Arbeit[2]) aus dem Verlauf der Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration, wie er sich aus den vorliegenden Beobachtungen

[1]) Kohlrausch, Z. f. Elektroch. **13**, 333 (1907).

[2]) Vgl. S. 21.

ergibt, ableiten. Nämlich, dass sich durch Komplexsalzbildung nicht die Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration erklären lässt, wie man das bisher angenommen hatte. Aus der Gesetzmässigkeit, dass die Ü.-Z. bei allen Elektrolyten mit schneller wanderndem Anion mit der Konzentration ansteigt und bei allen Elektrolyten mit schneller wanderndem Kation sinkt, kann man folgern, dass diese Änderung auf einer Hydratation der Ionen beruht.

Durch diese Annahme wird also einmal der Gang der Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration erklärt, und zweitens die in letzter Zeit vielfach erörterte Frage entschieden, warum bei einigen Elektrolyten eine auffallende Differenz zwischen der in stark verdünnten Lösungen experimentell bestimmten und der aus Leitfähigkeitsmessungen (unter Zugrundelegung einer einzigen wohldefinierten Ü.-Z., z. B. der von *KCl*) für unendliche Verdünnung berechneten Ü.-Z. besteht. Es rührt das daher, dass bei Elektrolyten mit grosser „Ü.-Z. des Wassers“[1]) noch in verdünnten Lösungen eine merkliche Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration stattfindet. Da sich nun aus dieser Änderung die Grösse der Hydratation der einzelnen Ionen direkt berechnen lässt, so gewinnt die Kenntnis der Ü.-Z. für verschiedene Konzentrationen des gleichen Elektrolyten eine neue Bedeutung.

Aus diesem Grunde wurden die folgenden Überführungsmessungen unternommen, und zwar wurde als Elektrolyt Salzsäure gewählt, einmal wegen ihrer scharfen analytischen Bestimmbarkeit und zweitens wegen der gerade hier besonders ausgeprägten Eigenschaft der Ü.-Z., auch in hochverdünnten Lösungen noch merklich von den für unendliche Verdünnung berechneten Werten abzuweichen. Zwar haben in neuerer Zeit Jahn und seine Mitarbeiter Joachim und Wolf[2]), Noyes und Sammet[3]), Drucker und Kršnjavi[4]) und endlich Noyes und Kato[5]) die Ü.-Z. der Salzsäure bestimmt, doch arbeiteten alle diese Forscher in hochverdünnten Lösungen, so dass zwischen den Konzentrationen, in denen diese Überführungsmessungen ausgeführt wurden, und den Konzentrationen, in denen Hittorf früher Überführungsmessung angestellt hatte, eine grosse Lücke besteht. Diese Lücke zu ergänzen, hat auch um deswillen eine besondere Bedeutung, weil der Vergleich

[1]) Vgl. S. 18.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 641 (1907).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 49 (1903).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 731 (1908).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 420 (1908).

der von Hittorf bestimmten Ü.-Z. für hohe Konzentrationen und der neuern Bestimmungen in verdünnten Lösungen zeigt, dass die Ü.-Z. in denjenigen Konzentrationen, für die bisher keine Bestimmungen vorliegen, ein Minimum zeigt. Die Bestimmung der Lage dieses Minimums hat sich als ein weiteres Resultat der folgenden Untersuchung ergeben.

Fehlerquellen bei Überführungsversuchen.

Es ist bekannt, dass die genaue Bestimmung der Ü.-Z. zu den schwierigsten Experimentaluntersuchungen gehört, da eine geringe Differenz in den Analysenresultaten schon sehr starke Schwankungen der Ü.-Z. hervorruft. Die Bestimmungen wurden, wie die meisten der bisher vorliegenden nach der Hittorfschen Methode ausgeführt. Die Berechnung der Fehlerquellen zeigt aber, dass die Dimensionierung des Überführungsapparates bei den bisherigen Bestimmungen oft unzweckmässig war. Es soll daher zunächst die Diskussion der Fehlerquellen an dem Beispiele der Salzsäure für die im folgenden verwandten Konzentrationen folgen.

Ein einziger Überführungsversuch vermag in sich selbst eine doppelte Kontrolle über die Richtigkeit seines Resultates zu geben; erstens lassen sich aus den Konzentrationsänderungen der Anoden- und Kathodenlösung zwei voneinander unabhängige Werte für die Ü.-Z. gewinnen, zweitens bietet das Bestehen mindestens zweier indifferenter, durch die Elektrolyse nicht veränderter, mittlerer Zonen eine völlige Gewähr dafür, dass keinerlei Vermischung, sei es durch Diffusion, sei es durch Konvektion irgend welcher Art, zwischen den Endlösungen stattgefunden hat.

Nach Bein[1]) beträgt der Temperaturkoeffizient der Ü.-Z. für *HCl* 0·0009[2]); demnach ist die grösste Temperaturschwankung, die man im Innern des Elektrolysiergefässes zulassen darf, ein Grad. Die Frage nach dem geeignetsten Thermostaten wurde von Drucker und Kršnjavi[3]) dahin entschieden, dass alle Flüssigkeitsthermostaten mit Rührung durchaus zu verwerfen sind, und der Apparat am besten frei in Luft von konstanter Temperatur aufgestellt wird. Die Stromwärme darf alsdann einen gewissen Betrag nicht überschreiten, infolgedessen ist der Stromstärke eine obere Grenze gesetzt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 49 (1898).

[2]) Aus den Kohlrauschschen Temp.-Koeffizienten der Beweglichkeit berechnet sich für 18° 0·001.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **62**, 731 (1908).

Da man danach trachten muss, einen möglichst grossen Effekt zu erzielen, d. h. eine prozentual möglichst grosse Konzentrationsänderung in den zu analysierenden Flüssigkeitsmengen zu erzeugen, so wird man mit maximaler Stromstärke arbeiten. Eine Verlängerung der Zeitdauer wirkt ungünstig, da sie störende Diffusionsvorgänge im Gefolge hat. Der Querschnitt des Gefässes macht für die Grösse des zu erzielenden Effektes nichts aus, da bei einer Verdopplung des Querschnittes zur Erzeugung des gleichen Effektes auch die Strommenge verdoppelt werden muss. Bezeichnet Q_v die Stromwärme pro Volumeinheit, i die Stromstärke, w den Widerstand und v das Volumen des Gefässes, so ist also:

$$Q_v = \frac{i^2 \cdot w}{v}.$$

Bei Verdopplung des Querschnittes wird, wie erwähnt, $i' = 2i$; $w' = \frac{w}{2}$; $v' = 2v$, also bleibt Q_v unverändert. Da die Wärmeausstrahlung aber umso stärker ist, je grösser die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen ist, so wird man stets den kleinstmöglichen Gefässquerschnitt wählen, bei dem die Analysenresultate noch den notwendigen Genauigkeitsgrad behalten.

Über den Zusammenhang zwischen den Dimensionen des Apparates, der Stromstärke und der Zeitdauer bei Lösungen von verschiedener Konzentration gibt die folgende, einfache Betrachtung Aufschluss.

Nachdem die Temperatur im Überführungsgefässe die maximal zulässige Steigerung erfahren hat, besteht ein stationärer Zustand, demzufolge die in der Zeiteinheit an die Umgebung abgegebene Wärmemenge gleich der durch den Strom entwickelten ist. Nehmen wir das Gefäss als zylindrisch mit dem Grundradius r und der Länge l an, so ist die Wärmeausstrahlung proportional dem Zylindermantel $2r\pi l$. Bezeichnet Q die in der Sekunde erzeugte Stromwärme im Apparate, so ist:

$$Q \sim 2r\pi l. \tag{1}$$

Da weiter: $$Q = i^2 . w,$$

und w proportional der Länge, umgekehrt proportional dem Querschnitt und (annähernd) der Normalität N, also:

$$w \sim \frac{l}{r^2 \pi . N},$$

so folgt aus (1):

$$\frac{i^2}{r^3 . N} = \text{konst.} \tag{2}$$

Ausser dieser Beziehung, welche durch die Stromwärme gegeben ist, bestehen nun noch einige weitere. Die Grösse des Effektes schreibt vor, dass die Strommenge, die während der Zeitdauer t des Versuches die Lösung durchfliesst, proportional dem Volumen v und der Normalität N ist, also:

$$i.t \sim N.v. \tag{3}$$

Die Analysen erfordern, damit eine ausreichende Menge der gelösten Substanz zur Wägung gelangt:

$$v \sim \frac{1}{N}, \tag{4}$$

woraus sich in Verbindung mit (3) ergibt:

$$i.t = \text{konst.} \tag{5}$$

Als vierte Bedingung lässt sich endlich diejenige aufstellen, dass der Durchmesser des Gefässes (wir beschränken uns hierbei auf einen Teil des Gesamtapparates, also etwa auf das Anodengefäss, siehe Fig. 1) zur Länge in einem konstanten Verhältnis stehen muss. Macht man nämlich die Länge im Verhältnis zum Durchmesser zu gross, so wird die Konvektion, welche durch den Umstand entsteht, dass ja grössere Flüssigkeitsmengen mit der Elektrode in Berührung kommen sollen, Störung verursachen, ist andererseits die Länge zu gering, so wird die Diffusion nach den indifferenten Zonen hin den Versuch beeinträchtigen. Aus (4) ergibt sich dann, wenn:

$$\frac{r}{l} = \text{konst.}$$

$$N.r^3 = \text{konst.}, \tag{6}$$

d. h. die Radien verhalten sich umgekehrt wie die dritten Wurzeln aus den Normalitäten. Schliesslich ergibt dann auch die Verbindung von (6) mit (2):

$$i = \text{konst.}$$

und nach (5): $$t = \text{konst.}$$

Das Resultat der voraufgegangenen Betrachtung lässt sich folgendermassen formulieren:

Stellt man Überführungsversuche mit verschieden konzentrierten Lösungen eines und desselben (im übrigen beliebigen) Elektrolyten an, so müssen sich die Durchmesser der zu verwendenden Gefässe umgekehrt verhalten, wie die dritten Wurzeln aus den Normalitäten; die Stromstärke sowohl wie die Zeitdauer hat für alle Konzentrationen den gleichen Wert und wird also durch einen einzigen unter den günstigsten Bedingungen verlaufenden Versuch für den betreffenden Elektrolyten festgelegt.

Selbstverständlich kann man, wenn die Konzentrationen nahe beieinander liegen, mit dem gleichen Apparate auch verschieden konzentrierte Lösungen untersuchen, wenn man entsprechend die Stromstärke und die Zeitdauer abändert. Für einige der von mir elektrolysierten Salzsäurelösungen lagen die Verhältnisse folgendermassen:

Tabelle 1.

Durchmesser des Gefässes	Normalität	Effekt	Zeit	Stromstärke
2·2 cm	$^1/_{10}$-norm.	6%	3 Std.	0·048 Amp.
1·25 „	$^1/_2$-norm.	6%	5 „	0·03 „
„ „	1-norm.	6%	7$^1/_2$ „	0·05 „

Ohne an Genauigkeit der Resultate einzubüssen, lässt sich bei dem gleichen, in der letzten Zeile angeführten Apparate von 1·25 cm Durchmesser die Zeit und mithin auch die Normalität nicht weiter steigern, da man eine 2-fach normale Salzsäure bereits 11 Stunden elektrolysieren müsste, um 5% Effekt zu erzielen. Anderseits ist es nicht wohl angängig, den Durchmesser beliebig zu verkleinern, ohne neue Fehlerquellen, die durch die Kapillarität bedingt sind, einzuführen. Sieht man einen Durchmesser von 0·7 cm und eine Zeitdauer der Elektrolyse von 8 Stunden als die Grenzen an, so ist die höchste Konzentration einer noch mit der gleichen Genauigkeit der Untersuchung zugänglichen Salzsäure von 8facher Normalität.

Ebenso lassen sich auch umgekehrt für die stärkste zulässige Verdünnung Grenzen auffinden. Wir haben gesehen, dass die Durchmesser der Gefässe im umgekehrten Verhältnis der dritten Wurzeln aus den Normalitäten stehen müssen. Demzufolge wächst der Durchmesser um das 2·15fache, wenn die Normalität auf den zehnten Teil herabsinkt. Aus der oben gegebenen Tabelle ist zu entnehmen, dass zu einer $^1/_2$-norm. Salzsäure ein Gefässdurchmesser von 1·25 cm gehört, es berechnet sich daher für $^1/_{100}$-norm. *HCl* ein Durchmesser von 4·6 cm und für $^1/_{1000}$-norm. *HCl* ein solcher von 10 cm. Das Hindernis, welches dem unbegrenzten Wachsen des Durchmessers entgegentritt, ist die Schwierigkeit, Vorkehrungen anzubringen, welche eine völlig verlust- und erschütterungsfreie Trennung der einzelnen Teile des Apparates ermöglichen. Ich komme auf diesen Punkt bei der Beschreibung meines Apparates noch eingehender zurück, hier sei nur erwähnt, dass es kaum gelingen dürfte, eine sichere Trennung und Absperrung der einzelnen Schichten vorzunehmen, wenn der Durchmesser mehr als 5 cm beträgt, denn wenngleich sich im Prinzip auch immer Hähne oder dergl. denken lassen, so erreicht doch die praktische Verwirklichung derselben bald ihre Grenzen.

Es dürfte demnach eine Salzsäure von $^1/_{100}$ Normalität die untere Grenze sein, bei der sich die Ü.-Z. nach der Hittorfschen Methode noch mit einer Genauigkeit von 1 % bestimmen lässt.

Der Überführungsapparat.

Nach zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Apparaten wurde zu den definitiven Versuchen ein Überführungsapparat benutzt, der von den bisher beschriebenen Apparaten am meisten an den von Bein[1]) gebrauchten erinnert, aber auch von diesem wesentlich abweicht. Und zwar dienten zur Überführung der verschieden konzentrierten Lösungen zwei Apparate von gleicher Form, die sich nur in der Grösse der Querschnitte unterschieden. Für 0·1-norm. Salzsäure betrug der Durchmesser 1·25 cm, für 0·5- und 1-norm. Salzsäure 2·2 cm.

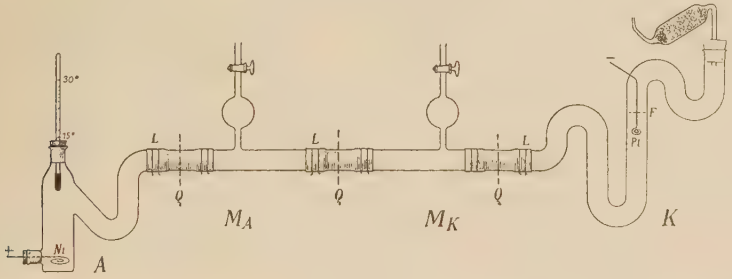

Fig. 6.

Die äussere Gestaltung eines solchen Apparates ist aus Fig. 1 leicht zu ersehen. Der Querschnitt war an allen Stellen der gleiche, nur derjenige Teil, in welchem die Anode steckte, war um ein geringes weiter, einmal um in dieser am tiefsten gelegenen Flüssigkeitsschicht eine etwas niedere Temperatur zu halten, ausserdem aber auch, um an derjenigen Stelle, wo von oben her das Thermometer hereinragte, die Raumeinnahme desselben auszugleichen, und schliesslich um das die Anode umgebende Flüssigkeitsquantum möglichst gross zu machen, wodurch sich die Konzentrationsänderungen auf die nächste Umgebung der Anode beschränken müssen.

Der eigentliche Apparat bestand aus 4 Teilen, die untereinander durch weite Kautschukschläuche verbunden wurden. Diese hatten den gleichen innern Durchmesser wie die Glasteile und wurden mittels mehrfacher Drahtligaturen sorgfältig an letztern befestigt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 1 (1898).

Während die beiden Mittelstücke M_A und M_K, denen die indifferenten Schichten durch die angeschmolzenen, mit Hahn versehenen Abflussrohre entnommen werden konnten, geradlinig und horizontal angeordnet waren, besassen die Elektrodengefässe A und K mehrfache Windungen. Diese Anordnung, die ich für sehr wesentlich halte, wurde getroffen, um eine Ausbreitung der in ihrem spezifischen Gewicht und ihrer Temperatur veränderten Flüssigkeitsmengen an den Elektroden nach den mittlern Schichten hin auszuschliessen. Wie ich durch mehrfache Fehlversuche belehrt wurde, lässt sich eine völlige Indifferenz der mittlern Schichten ohne diese Windungen der Strombahn nicht erreichen [1]).

Die Kathode K, welche sich an der höchstgelegenen Stelle befand, war eine Platinspirale, die Einschmelzstelle des Drahtes lag ausserhalb der Flüssigkeit, das spiralförmig gewundene Ende befand sich 1 cm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche F. Der entwickelte Wasserstoff passierte ein mit Chlorcalcium und etwas Ätzkali gefülltes Trockenrohr R, das bei jedem Versuch vor- und nachher gewogen wurde, wobei darauf geachtet wurde, den in ihm befindlichen Wasserstoff zuvor durch einen trockenen Luftstrom zu vertreiben, da andernfalls der Auftrieb die Hälfte der gesamten Gewichtszunahme ausmachte. Damit keine grössern Lösungströpfchen in das Trockenrohr gelangten, war der von der Lösung nicht mehr angefüllte Teil des Kathodenschenkels noch zweimal U-förmig gebogen.

Als Anodenmetall wählte ich Nickeldraht von 2 mm Dicke, nachdem ich mit den üblichen Zinkamalgamelektroden keine günstigen Resultate erzielt hatte. Das Zinkamalgam enthielt stets, was äusserlich nicht erkennbar war, nach der Elektrolyse Chlor, es wurde infolgedessen in der Anodenportion die Konzentrationserhöhung zu gering gefunden, ja, in einem Falle, wo die Elektrolyse nur kurzdauernd gewesen war, wurde sogar eine Konzentrationsabnahme beobachtet. Dieselbe Erscheinung war auch einmal von Bein [2]) konstatiert worden.

Mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens wurde der Nickeldraht in den seitlich an das Anodengefäss angesetzten Tubus eingeführt. Die Gewichtsabnahme des Drahtes wurde mehrmals bestimmt und mit der

---

[1]) Vgl. auch den Apparat von Drucker und Kršnjavi (loc. cit.), dessen eine Hälfte aus einem geraden, senkrechten Rohre bestand, das an seinem untern Ende die Anode aufnahm und ausserdem fünf mittlere Schichten enthielt. Wie aus den Tabellen zu entnehmen ist, erstreckt sich die Konzentrationsänderung bis zur obersten, mittlern Schicht.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 1 (1898).

im Silbervoltameter gleichzeitig abgeschiedenen Silbermenge verglichen. Dabei ergab sich der Gewichtsverlust der Nickelanode stets um ein geringes grösser als die aus dem Silber berechnete Menge erwarten liess, was auf geringen Kohlegehalt zurückzuführen ist. Das Auftreten von freiem Chlor während der Elektrolyse, was auch durch Dreiwertigkeit des in Lösung gehenden Nickels hervorgerufen sein könnte, ist schon deshalb ausgeschlossen, da es — unserm Befunde entgegen — eine zu geringe Gewichtsabnahme verursachen würde. Tatsächlich konnte auch in keinem Falle in der Anodenlösung freies Chlor nachgewiesen werden.

Obwohl also eine Fehlerquelle an den Elektroden nicht nachgewiesen werden konnte, so differierten doch die erhaltenen Werte — wenn auch in sehr geringem Masse — regelmässig in der Weise, dass der Anodenwert der Ü.-Z. stets grösser als der Kathodenwert war. In der gleichen Richtung, jedoch in viel stärkerem Masse, differierten die Werte von Drucker und Kršnjavi. Da die Messungen von Noyes und seiner Mitarbeiter, die zu ihren Überführungsversuchen Silber- und Chlorsilberelektroden benutzten, von dieser Fehlerquelle frei sind, so erscheint es wahrscheinlich, dass der Fehler doch an den Elektroden zu suchen ist, und dass die Silber-Chlorsilberelektroden in dieser Hinsicht den Vorzug verdienen.

Die Anwendung von Nickelanoden bot aber durch die Färbung der Anodenlösung den weitern Vorteil, die Ausbreitung der Nickelionen jederzeit erkennen zu können. Die Trennungsfläche zwischen der spezifisch schwerern dunkelgrünen $NiCl_2$-Lösung und der darüber lagernden HCl-Lösung war scharf ausgebildet und lag am Schluss des Versuches nie höher als 2 cm über der Anode; durch intensive Beleuchtung bei einem stark reflektierenden weissen Hintergrunde konnte man indes erkennen, dass eine schwache wolkig verteilte Grünfärbung auch oberhalb der Trennungsfläche bis hinauf zum Thermometer bestand. Ausser im grellen Licht war diese Färbung nicht wahrzunehmen, sie ist vielleicht um deswillen von Interesse, weil sie beweist, dass trotz einer scharf ausgebildeten Trennungsfläche eine — vielleicht durch Konvektion bewirkte — Ausbreitung der spezifisch schwerern Flüssigkeit in die oberhalb befindliche Lösung stattgefunden haben kann[1]).

[1]) Diese Erscheinung könnte auch dann Störungen verursachen, wenn man nach den Untersuchungen über die Ausbildung und Stabilität von Trennungsflächen zwischen Lösungen von Elektrolyten mit einem gemeinschaftlichen Ion die Existenz einer stabilen Trennungsfläche annehmen muss. Siehe Kohlrausch, Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berlin **1896**, 1233 und H. Weber, ebenda **1897**, 936.

Der Gang eines Versuches.

Nachdem das Anoden- und Kathodengefäss mit den zugehörigen Kautschukschläuchen, Quetschhähnen usw. leer gewogen worden war, wurde der Apparat zusammengesetzt und die Salzsäure eingefüllt, was durch häufiges Hin- und Herwenden leicht zu erreichen war. Alsdann wurde er möglichst erschütterungsfrei in einem Raum von guter Temperaturkonstanz aufgestellt. Ich benutzte hierzu das im Keller des Laboratoriums gelegene Dunkelzimmer, dessen Temperatur trotz grosser Schwankungen im Freien innerhalb 24 Stunden auf $1^1/_2{}^0$ konstant blieb. In den Stromkreis mit einer Polspannung von 220 Volt wurde ein Silbervoltameter, ein Ampèremeter und ein Glühlampenwiderstand eingeschaltet. Die Stromstärke wurde während der Dauer der Elektrolyse nicht reguliert; sie zeigte in der ersten halben Stunde ein schwaches Ansteigen und in der Folge ein sehr langsames Abnehmen, hervorgerufen durch die eintretende Verdünnung an der Kathode. Nach einer gewissen Zeit trat plötzlich ein rasches Sinken der Stromstärke ein; gleichzeitig begann die Temperatur, wie das Anodenthermometer anzeigte, merklich zu steigen. Zu diesem Zeitpunkte wurde die Elektrolyse unterbrochen und die Abgrenzung der einzelnen Schichten vorgenommen. Es kam hierbei darauf an, die Flüssigkeit möglichst wenig zu erschüttern, was durch rasches Zuschrauben der Quetschhähne ermöglicht wurde. Dabei wurde zuerst der am Kathodengefäss befindliche Quetschhahn zugeschraubt, wobei die ganze Kathodenlösung etwa 1 cm parallel mit sich selbst verschoben wurde; es folgte derjenige am Anodengefäss, nachdem zuvor in dem angrenzenden mittlern Gefässteil der Glashahn geöffnet worden war, und als dritter derjenige zwischen den beiden mittlern Gefässen.

Der Apparat wurde dann auseinandergenommen, die mittlern Schichten in tarierten Wägegläschen aufgefangen und Anoden- und Kathodengefäss nach sorgfältiger Trocknung der freien Enden der Kautschukschläuche wieder gewogen. Die Lösungen wurden nunmehr in $AgNO_3$-Lösungen gegossen, wobei die Anodenlösung samt ihren Spülwassern zuvor filtriert wurde. Besonders beim Schütteln löste sich nämlich von der Anode ein flockiger Niederschlag ab, der sich als Nickeloxyd herausstellte. Bei einigen anfänglichen Versuchen wurde dieser Niederschlag für zu unbedeutend gehalten und als Chlorsilber mitgewogen; wie sehr dadurch die Resultate entstellt werden, ist aus den Tabellen zu ersehen. Bis zur erfolgten Ausfällung des Chlors wurde jeder Versuch im Laufe eines Tages ausgeführt, um beim Ver-

bleiben der Lösungen im Apparat über Nacht ein Verdunsten zu vermeiden.

Herstellung der Salzsäure und Analysen.

Reine, konzentrierte Handelssäure wurde in einem nur aus Glas bestehenden Apparat zweimal der fraktionierten Destillation unterworfen[1]) und das Destillat nach voraufgegangener Verdünnung in einem Glasgefässe aufbewahrt, das seinerseits in ein grösseres Glasgefäss (Exsikkator) zum Schutze gegen die Laboratoriumsluft gesetzt wurde. Die so bereitete Säure wurde nur zu zwei bis drei Versuchen verwendet und dann von neuem frisch hergestellt.

Die analytische Bestimmung des Chlors geschah als Chlorsilber im Goochtiegel. Die Genauigkeit dieser Methode ist vollkommen ausreichend, wenn die Gesamtmenge des jeweils zur Wägung kommenden Chlorsilbers etwa 2 g beträgt. Die Analysenfehler bleiben dann unter 0·1 ‰, wie aus den gelegentlich doppelt untersuchten Lösungen von der ursprünglichen Konzentration, sowie auch aus den indifferenten Schichten hervorgeht. (Siehe Tabellen.)

Da durch den geringen Überführungseffekt die Fehler der Analysen sich für das Schlussresultat ungünstigstenfalls verzwanzigfachen, so bleibt noch eine Genauigkeit von 2 ‰, die in Anbetracht der übrigen Fehlerquellen als völlig genügend anzusehen ist. Den Dimensionen unseres Apparates vom Durchmesser 1·25 cm entsprechend konnte bei gleicher Genauigkeit die Konzentration der Säure nicht viel unter $^1/_2$ normal herabgedrückt werden, da andernfalls die Chlorsilbermenge der einzelnen Portionen eine zu geringe geworden wäre.

Versuchsresultate.

In den nachstehenden Tabellen sind die einzelnen Daten der endgültigen Versuche, sowie auch einiger Versuche, die unter etwas andern Bedingungen angestellt wurden, verzeichnet.

Bei Versuch Nr. 1 befand sich der Apparat, von einem Luftmantel umgeben, in einem Wasserthermostaten, und war, um den Erschütterungen des Rührwerkes entzogen zu sein, in diesem an einem Drahte freischwebend aufgehängt. Das Trennen der einzelnen Schichten, ohne den Apparat zu erschüttern, war bei dieser Art der Aufhängung sehr schwierig.

[1]) Nach den Angaben von Noyes und Sammet (loc. cit.) sowie Drucker und Kršnjavi (loc. cit.) ist die so gewonnene Säure von völlig ausreichender Reinheit.

Der Gehalt an Salzsäure wurde vor und nach der Elektrolyse durch Titration mittels Baryumhydroxyd in Gewichtsbüretten festgestellt. Die Anodenlösung liess sich wegen ihres Gehaltes an Nickelchlorid auf gleichem Wege nicht bestimmen. Das Chlor wurde daher hier als Chlorsilber gefällt, jedoch ohne vorherige Filtration der Lösung, wodurch sich aus der Anodenschicht die Ü.-Z. zu 0·17 ergab. In die zusammenfassende Tabelle ist dieser Wert nicht mit aufgenommen.

Die Versuche Nr. 2, 3, 4 wurden in einem Apparat ausgeführt, bei welchem die Kautschukschlauchverbindungen durch Glasplatten ersetzt waren [1]). Zwei senkrecht gestellte, dicke und je mit einer Durchbohrung versehene Glasplatten waren mittels eines geeigneten Fettes aufeinander gepresst. In die Bohrungen mündeten seitlich die Rohrenden der Elektroden- und Mittelgefässe, und zwar waren dieselben, mit einem Kautschukring versehen, fest schliessend in die Löcher eingesetzt, wobei ausserdem mit Wachs für luftdichten Verschluss gesorgt war. Während des Stromdurchganges waren die Löcher aufeinander gepasst; war die Überführung beendet, so wurden die Platten gegeneinander verschoben und damit eine Trennung der Schichten ohne Vermischung erreicht. Da die Handhabung sich jedoch als misslich erwies, so wurde diese Art der Trennung schlieslich aufgegeben und durch die Quetschhähne ersetzt.

Die definitiven Versuche Nr. 5 bis 9 wurden in dem in Fig. 6 dargestellten und auf S. 35 f. eingehend beschriebenen Apparat ausgeführt.

Die Berechnung geschah unter Zugrundelegung der Gewichtsverhältnisse. Konzentrationen wurden auf Gramme Lösungswasser bezogen. Zu dem Zwecke musste bei der Anodenlösung nach der Elektrolyse diejenige *HCl*-Menge, die dem gewogenen *AgCl* entsprach, von dem Gewicht der Lösung abgezogen und die vom Strom entwickelte Wasserstoffmenge (dem gelösten Nickel entsprechend) wieder zugezählt werden. Bei der Kathodenlösung musste zum Lösungswasser auch die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres addiert werden. Dieselbe wurde völlig als H_2O gerechnet, was sehr angenähert den Tatsachen entsprechen wird, da bei Zimmertemperatur das Dampfgemisch über der verdünnten Salzsäure an *HCl* ärmer ist als die Lösung. Aus dem gleichen Grunde kann das mit dem Wasserstoff entwichene *HCl*-Gas für eine Korrektion der *AgCl*-Menge ausser acht gelassen werden.

Eine Berücksichtigung der Veränderung in den Mittelschichten zur Berechnung der Ü.-Z. fand ausser bei den Vorversuchen 1 und 2 nicht

[1]) Coehn, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2673 (1902).

statt. Diejenigen Versuche, bei denen die Veränderung eine in Betracht kommende Grösse hatte, wurden verworfen.

Versuch 1.

0·517-norm. *HCl*.

Mittlere Tem. 19·5°. Temp.-Schwankung 0·4°. Zeitdauer 8 Std. Mittlere Stromstärke 0·031 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·007 g.

Schicht	Gesamtgew.	*HCl*	*HCl* v. d. Elektr.	Differenz	Ü. Z. bez. a. d. Anion
	g	g	g	g	
Ursprüngliche Lösung a)	25·4495	0·47165	0·47166[1])	0·00001	
„ „ b)	17·3286	0·32114			
Anodenlösung	33·491	0·67611	0·61981	+ 0·0525	0·168
Kathodenlösung	33·429	0·56806	0·62051	— 0·0563	0·1573
Mittlere Schicht (Anode)	16·0980	0·29907	0·29833	+ 0·00074	
Mittlere Schicht (Kathode)	16·8598	0·31223	0·31246	— 0·00023	
Abgeschied. *Ag*	0·9878	0·3337			

Versuch 2.

0·52-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 23°. Temp.-Schwankung 1·8°. Zeitdauer 8¼ Std. Mittlere Stromstärke 0·029 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·006 g.

Schicht	Gesamtgew.	*HCl*	*HCl* v. d. Elektr.	Differenz	Ü. Z. bez. a. d. Anion
	g	g	g	g	
Ursprüngliche Lösung a)	15·2957	0·28482	0·28480[1])	0·00002	
„ „ b)	11·8666	6·22095			
Anodenlösung	33·705	0·67947	0·62679	+ 0·05268	0·1625
Kathodenlösung	31·646	0·53871	0·59040	— 0·05169	0·1594
Mittlere Schicht (Anode)	29·0718	0·54159	0·54130	+ 0·00029	0·1634
Mittlere Schicht (Kathode)	17·4809	0·32480	0·32548	— 0·00068	0·1614
Abgeschied. *Ag*	0·9595	0·3241			

Versuch 3.

0·52-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 23°. Temp.-Schwankung 0·9°. Zeitdauer 5½ Std. Mittlere Stromstärke 0·029 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·004 g.

Schicht	Gesamtgew.	*HCl*	*HCl* v. d. Elektr.	Differenz	Ü. Z. bez. a. d. Anion
	g	g	g	g	
Ursprüngliche Lösung a)	15·2957	0·28482	0·28480[1])	0·00002	
„ „ b)	11·8666	0·22095			
Anodenlösung	33·4965				
Kathodenlösung	32·472	0·57119	0·60541	— 0·03422	0·1603
Mittlere Schicht (Anode)	22·648	0·42161	0·42171	— 0·00010	
Mittlere Schicht (Kathode)	32·506	0·60529	0·60524	+ 0·00005	
Abgeschied. *Ag*	0·6318	0·2135			

[1]) Berechnet aus b.

Versuch 4.

0·427-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 18·5°. Temp.-Schwankung 1·2°. Zeitdauer 5½ Std. Mittlere Stromstärke 0·03 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·0045 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung	18·328	0·28155			
Anodenschicht	31·047	0·51835	0·47641	+ 0·04194	0·1652
Kathodenschicht	18·423	0·24422	0·28373	— 0·03951	0·1557
Mittlere Schicht (Anode)	12·659	0·19435	0·19448	— 0·00013	
Mittlere Schicht (Kathode)	18·631	0·28605	0·28622	— 0·00017	
Abgeschied. *Ag*	0·7512	0·2538			

Versuch 5.

0·452-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 18·5°. Temp.-Schwankung 0·5°. Zeitdauer 3 Std. Mittlere Stromstärke 0·04 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·003 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung a)	15·641	0·25373			
„ „ b)	38·260	0·62063	0·62064[1])	0·00001	
Anodenlösung	31·905	0·54248	0·51724	+ 0·02524	0·1553
Kathodenlösung	27·081	0·41465	0·43971	— 0·02506	0·1549
Mittlere Schicht (Anode)	16·152	0·26202	0·26202	± 0·00000	
Mittlere Schicht (Kathode)	14·332	0·23257	0·23249	+ 0·00008	
Abgeschied. *Ag*	0·4810	0·16249			

Versuch 6.

0·452-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 18·8°. Temp.-Schwankung 0·8°. Zeitdauer 5½ Std. Mittlere Stromstärke 0·03 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·0041 g.

Schicht	Gesamtgew. g	*HCl* g	*HCl* v. d. Elektr. g	Differenz g	Ü. Z. bez. a. d. Anion
Ursprüngliche Lösung a)	15·641	0·25373			
„ „ b)	38·260	0·62063	0·62064[1])	0·00001	
Anodenlösung	32·588	0·56425	0·51821	+ 0·03604	0·1580
Kathodenlösung	47·2591	0·73170	0·76738	— 0·03568	0·1564
Mittlere Schicht (Anode)	14·444	0·23428	0·23427	+ 0·00001	
Mittlere Schicht (Kathode)	15·071	0·24452	0·24449	— 0·00003	
Abgeschied. *Ag*	0·6752	0·2281			

[1]) Berechnet aus a.

Versuch 7.

0·977-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 18°. Temp.-Schwankung 1·3°. Zeitdauer 7 Std. Mittlere Stromstärke 0·047 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·0097 g.

Schicht	Gesamtgew.	*HCl*	*HCl* v. d. Elektr.	Differenz	Ü. Z. bez. a. d. Anion
	g	g	g	g	
Ursprüngliche Lösung	27·9564	0·96186			
Anodenlösung	32·6693	1·1912	1·1221	+ 0·0691	0·1553
Kathodenlösung	47·3577	1·5629	1·6321	— 0·0692	0·1556
Mittlere Schicht (Anode)	14·723	0·50659	0·50656	+ 0·00003	
Mittlere Schicht (Kathode)	15·261	0·52499	0·52506	— 0.00007	
Abgeschied. *Ag*	1·3169	0·44488			

Versuch 8.

0·977-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 18·5°. Temp.-Schwankung 2·2°. Zeitdauer $7^1/_2$ Std. Mittlere Stromstärke 0·049 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·010 g.

Schicht	Gesamtgew.	*HCl*	*HCl* v. d. Elektr.	Differenz	Ü. Z. bez. a. d. Anion
	g	g	g	g	
Ursprüngliche Lösung	27·9564	0·96186			
Anodenlösung	33·1575	1·2162	1·1387	+ 0·0775	0·1561
Kathodenlösung	47·2693	1·55225	1·6294	— 0.0772	0·1555
Mittlere Schicht (Anode)	15·359	0·52848	0·52840	+ 0·00008	
Mittlere Schicht (Kathode)	15·716	0·54077	0·54051	+ 0·00006	
Abgeschied. *Ag*	1·4694	0.49639			

Versuch 9.

0·1036-norm. *HCl*.

Mittlere Temp. 22°. Temp.-Schwankung 4°. Zeitdauer 3 Std. Mittlere Stromstärke 0·048 Amp. Gewichtszunahme des $CaCl_2$-Rohres 0·004 g.

Schicht	Gesamtgew.	*HCl*	*HCl* v. d. Elektr.	Differenz	Ü. Z. bez. a. d. Anion
	g	g	g	g	
Ursprüngliche Lösung	136·73	0·51606			
Anodenlösung	157·55	0·62650	0·59456	0·03194	0·1650
Kathodenlösung	140·53	0·49864	0·53053	0·03189	0·1647
Abgeschied. *Ag*	0·5730	0·1936			

Reduziert man die einzelnen bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Ü.-Z. mittels des Beinschen Temperaturkoeffizienten[1]) auf 18°, so gelangt man zu folgenden Werten:

[1]) Siehe S. 31 Anm. 1 u. 2.

Zusammenstellung der Überführungszahlen.

Nr. d. Versuches	Normalität	aus d. Kathodenlösung	aus d. Anodenlösung	Mittel
1	0·517	0·1568		0·1568
2	0·52	0·1569	0·1589	0·1579
3	0·52	0·1558		0·1558
4	0·427	0·1552		0·1552
5	0·452	0·1546	0·1548	0·1547
6	0·452	0·1554	0·1572	0·1563
7	0·977	0·1556	0·1553	0·1555
8	0·977	0·1551	0·1557	0·1554
9	0·104	0·1611	0·1614	0·161

Normalität: Anzahl Mole *HCl* in 1000 g H_2O.
Mittel: Mittelwert aus der Kathoden- und Anodenlösung.

Über die Veränderlichkeit der Ü.-Z. mit der Konzentration gibt am besten ein Kurvenbild Aufschluss. In den Fig. 7 und 8 sind als Abszissen die Anzahl Mole *HCl* im Liter und als Ordinaten die Ü.-Z. bezogen auf das Anion aufgetragen. Fig. 7 gibt den Kurvenverlauf ausgedehnt über das ganze bisher untersuchte Konzentrationsintervall: Fig. 8 den Verlauf der Kurve unterhalb 1fach normaler Konzentration.

Von den Hittorfschen Werten sind nur diejenigen oberhalb 1fach normaler Lösung berücksichtigt, da die in verdünntern Lösungen gemessenen nicht unbeträchtlich von den in späterer Zeit mehrfach von verschiedenen Forschern festgestellten Werten abweichen. Ferner sind

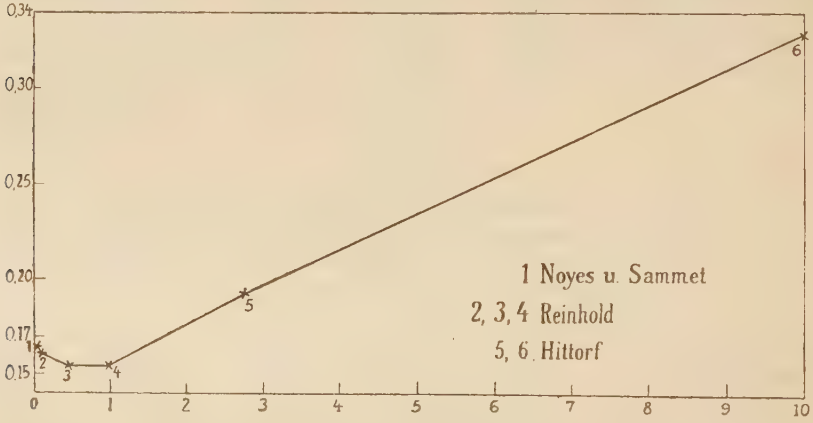

Fig. 7.

die ältern Versuche, welche von Hopfgartner[1]), Bein[2]) und Bogdan[3]) angestellt worden sind, nicht berücksichtigt worden, da auch bei

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 115 (1898).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27**, 1 (1898).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **37**, 707 (1901).

diesen Untersuchungen die Einzelwerte noch in stärkerm Masse voneinander abweichen, als für die Bestimmung des Kurvenverlaufes notwendig erscheint; auch sind diese Zahlen zum Teil durch die spätern Untersuchungen widerlegt.

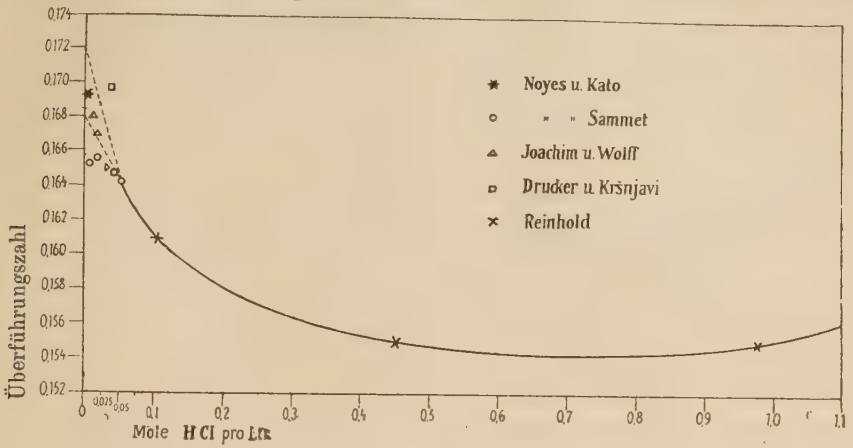

Fig. 8.

Die in den Figg. 7 und 8 eingetragenen Punkte geben die Mittelwerte der bei derselben Konzentration von den einzelnen Beobachtern erhaltenen Einzelbestimmungen wieder; Messungen bei verschiedener Temperatur wurden dabei mittels der Beinschen[1]) Temperaturkoeffizienten auf 18° umgerechnet.

Die Kurve weist zwischen 0·5- und 0·9-norm. ein Minimum auf; ein solches liessen auch schon die von Hittorf[2]) gefundenen Zahlen, jedoch bei der Konzentration 0·3 norm. erkennen.

Wie aus Fig. 8 zu erkennen ist, liegen unterhalb 0·05-norm. die Beobachtungen verschiedener Experimentatoren so weit auseinander, dass der Kurvenverlauf in diesem Gebiet aus den Experimentalbeobachtungen nicht mehr sicher anzugeben ist. Es ist daher von dieser Konzentration an die Kurve unter Berücksichtigung ihres vorhergehenden Laufes gestrichelt gezeichnet.

Bei Besprechung der Fehlerquellen der Hittorfschen Überführungsmethode habe ich darauf hingewiesen, dass die Genauigkeit der Bestimmung mit fortschreitender Verdünnung in beständiger Abnahme begriffen und bei etwa $^1/_{100}$ Normalität notwendigerweise so gering geworden ist, dass die Messungen für eine Bestimmung des Kurven-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **27, 1** (1898).
[2]) Vgl. Zeitchr. f. physik. Chemie **66,** 678 (1909).

verlaufes wertlos werden. Es ist daher unmöglich, durch Extrapolation aus den experimentell ermittelten Werten die Ü.-Z. für unendliche Verdünnung mit der hinreichenden Genauigkeit zu bestimmen. Für die Ü.-Z. der Salzsäure lässt sich daher, wie Fig. 8 zeigt, nur ersehen, dass der Wert für unendliche Verdünnung zwischen 0·168 und 0·172 liegt. Anderseits gestatten jedoch diejenigen Elektrolyte, deren Ü.-Z. von der Konzentration in verdünnten Lösungen so gut wie unabhängig ist, eine recht genaue Ermittlung des Wertes für unendliche Verdünnung.

Kennt man nur eine einzige solche Ü.-Z., so kann man mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessungen die Ionenbeweglichkeiten aller Ionen für unendliche Verdünnung ausrechnen und aus diesen den Grenzwert der Ü.-Z. jedes beliebigen Elektrolyten berechnen.

Zur Aufstellung der Ionenbeweglichkeiten benutzte Kohlrausch[1]) die Ü.-Z. des Chlorkaliums, die nach den Hittorfschen Messungen in verschiedenen Konzentrationen den gleichen Wert 0·503 besitzt. In Verbindung mit dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit 130·0 ergibt dieser Wert für die Beweglichkeiten des Cl'-und K'-Ions:

$$l_{Cl} = 65{\cdot}4 \qquad l_K = 64{\cdot}6$$

Die Leitfähigkeit der Salzsäure ist durch sorgfältige Messungen von Goodwin und Haskell[2]) bei 20° zu 392·5 (= 380·1 bei 18°) ermittelt worden. Mit Hilfe dieses Wertes und der oben gegebenen Cl'-Beweglichkeit folgt diejenige des H'-Ions zu 315. Berechnet man nunmehr aus diesen Daten die Ü.-Z. der Salzsäure, so ergibt sich:

$$\frac{l_{Cl}}{l_H + l_{Cl}} = 0{\cdot}172.$$

Aus der Änderung der Ü.-Z. mit der Konzentration wurden für ideal verdünnte Lösungen die Grenzwerte 0·168 bis 0·172 extrapoliert. Aus dem Kurvenverlauf war zu erwarten, dass die Kurve der Ü.-Z. in verdünntern Lösungen immer steiler ansteigt, dass also der wahre Wert der Ü.-Z. für ideal verdünnte Lösungen dem obern Grenzwerte nahe kommt.

Der aus dem Verlauf der Ü.-Z.-Kurve der Salzsäure durch Extrapolation gewonnene Wert stimmt also mit dem aus den Leitfähigkeitsmessungen berechneten überein. Der Grenzwert der Ü.-Z. für ideal verdünnte Lösungen hat demnach mit einem wahrscheinlichen Fehler von $\pm 0{\cdot}001$ den Wert 0·172.

---

[1]) Vgl. Z. f. Elektroch. **13,** 333 (1907).

[2]) Phys. Rev. **19,** 369—396 (1904); Proc. Amer. Acad. **40,** 399—415 (1904).

Zusammenfassung.

Es wurde eine Kritik an Fehlerquellen der Hittorfschen Überführungsmethode gegeben. Auf Grund derselben wurde gezeigt, dass, um die gleiche Genauigkeit zu erzielen, bei verschieden konzentrierten Lösungen sich die Durchmesser des Überführungsapparates wie die dritten Wurzeln aus den Konzentrationen verhalten müssen, dass aber Stromstärke und Zeitdauer von der Konzentration unabhängig sind.

Auf Grund dieser Berechnungen und der bei einer Anzahl von Überführungsversuchen mit verschiedenen Apparaten gewonnenen Erfahrungen wurde ein Überführungsapparat konstruiert und mit ihm die Ü.-Z. der Salzsäure gemessen.

Es wurden dabei die folgenden Mittelwerte gefunden:

Normalität	Ü.-Z d. Anions 18°
0·977	0·155
0.452	0·155
0·104	0·161

Mit diesen Resultaten lässt sich im Verein mit den von andern Beobachtern vorliegenden Zahlen der Kurvenverlauf der Ü.-Z. festlegen. Wegen der ungenauen Bestimmbarkeit in sehr verdünnten Lösungen lässt sich der Wert der Ü.-Z für unendliche Verdünnung nur in die Grenzen 0·168 bis 0·172 einschliessen. Aus den Ionenbeweglichkeiten folgt in guter Übereinstimmung hiermit der Wert 0·172.

Dritter Teil.

Bestimmung von Überführungszahlen aus elektromotorischen Kräften in Lösungsmitteln, welche mit Wasser nur beschränkt mischbar sind.

Aus der E. K. eines einfachen Helmholtzschen Konzentrationselementes lässt sich nach der Nernstschen Formel die Überführungszahl eines binären Elektrolyten unmittelbar berechnen. Als Lösungsmittel kann dabei jede beliebige Flüssigkeit von hinreichend dissocierender Kraft dienen, sofern sie eine verschwindende Eigenleitfähigkeit besitzt und mit den Elektroden und ihren Depolarisatoren keine chemischen Reaktionen eingeht. Die letztere Bedingung wird in vielen Fällen schwer zu erfüllen sein, sie lässt sich aber umgehen, wenn man sich einer von Riesenfeld früher angegebenen Anordnung[1]) bedient, bei welcher die Elektroden nur von wässerigen Lösungen umspült werden, und das zweite Lösungsmittel, das in diesem Falle mit Wasser nur beschränkt mischbar sein darf, zwischengeschaltet ist. Eine solche Kette, deren Elektroden reversibel in bezug auf das Kation seien, lässt sich durch folgendes Schema wiedergeben:

El.	L_{I} Konzentr. c_1	L_{II} Konzentr. γ	L_{I} Konzentr. c_2	El. (1)
	A	B C	D	

Die E. K. dieser Kette ist nicht unter allen Umständen unabhängig von der Konzentration γ im zweiten Lösungsmittel[2]), es hat sich jedoch, wie im folgenden gezeigt werden soll, erwiesen, dass sie in zwei

[1]) Dissertation, Göttingen 1901. Drud. Ann. 8, 600, 609 (1902).

[2]) Siehe E. Abel, Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 612 (1906).

besonders ausgezeichneten Fällen streng durch die von Riesenfeld früher aufgestellte Gleichung:

$$E = 2\,R\,T\,n_{\mathrm{II}} \ln \frac{c_1}{c_2} \tag{2}$$

dargestellt wird.

n_{II} bedeutet die Überführungszahl bezogen auf das Anion des als binär angenommenen Elektrolyten in L_{II}. Wie ersichtlich, ist die durch (2) gegebene E. K. von der Überführungszahl in L_{I} unabhängig. Die Berechnung gründet sich auf die Anschauung, dass an den Trennungsflächen B und C zweier Phasen vom ersten Augenblicke des Zusammenbringens an Verteilungsgleichgewicht besteht[1]), welches auch die anfängliche Konzentration γ sein mag. Werden die unmittelbar zu beiden Seiten der genannten Grenzflächen sich einstellenden Konzentrationen mit $\overline{c_1}$ und γ_1, resp. $\overline{c_2}$ und $\overline{\gamma_2}$ bezeichnet, so ist also für die Kette (1) zu schreiben:

$$\begin{array}{ccccccccccccc} \text{El.} & | & & L_{\mathrm{I}} & & | & & L_{\mathrm{II}} & & | & & L_{\mathrm{I}} & & | & \text{El.,} \\ & | & c_1 & & \overline{c_1} & | & \overline{\gamma_1} & \gamma & \overline{\gamma_2} & | & \overline{c_1} & & c_2 & | & \\ & A & & & & B & & & & C & & & & D & \end{array} \tag{3}$$

worin nach dem Verteilungssatze:

$$\frac{\overline{c_1}}{\overline{\gamma_1}} = \frac{c_2}{\overline{\gamma_2}} = k. \tag{4}$$

Ein besonders einfacher Fall liegt vor, wenn $c_1 = \overline{c_1}$ und $c_2 = \overline{c_2}$, d. h. wenn von vornherein L_{II} aus zwei aneinandergrenzenden Schichten zusammengesetzt wird, die zuvor einzeln mit den Lösungen c_1 und c_2 ins Gleichgewicht gebracht worden sind. Dann nämlich bestehen innerhalb der wässerigen Lösungen L_{I} keine Diffusionspotentiale, und die E. K. der Kette lässt sich nach den Nernstschen Prinzipien ohne weiteres angeben. Die bei B und C bestehenden Potentialsprünge heben sich gegenseitig auf, da sie einzeln, unabhängig von den Dissociationsgraden in L_{I} und L_{II}, nur von den „wahren“ und „fiktiven“ Teilungskoeffizienten der Ionen, nicht aber von den jeweils an der Grenzfläche herrschenden Konzentrationen abhängig sind[2]).

[1]) Siehe Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 541 (1897); Noyes-Whitney Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897); Abel, loc. cit.

[2]) Siehe Luther, Zeitschr. f. physik. Chemie **19**, 567 (1896); van Laar, Zeitschr. f. physik. Chemie **58**, 572 (1907).

Es ergibt sich somit:

$$E = RT \ln \frac{c_1}{c_2} + RT(2n_{II} - 1) \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2},$$

und mit Verwendung von (4):

$$E = 2\,RT\,n_{II} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

also Gleichung (2).

Die allgemeine, mit (3) bezeichnete Kette unterscheidet sich von der soeben besprochenen dadurch, dass zwei weitere Diffusionspotentiale hinzukommen, und ferner die Konzentrationen an den Trennungsflächen B und C — im folgenden kurz Grenzkonzentrationen genannt — zunächst unbestimmt bleiben. Für ihre E. K. ergibt sich dann:

$$E = RT \ln \frac{c_1}{c_2} + RT(2n_I - 1) \ln \frac{\bar{c}_1}{c_1}$$

$$+ RT(2n_{II} - 1) \ln \frac{\bar{\gamma}_1}{\gamma_2} + RT(2n_I - 1) \ln \frac{c_2}{\bar{c}_2}.$$

$$E = 2\,RT\,n_I \ln \frac{c_1}{c_2} + 2\,RT\,(n_{II} - n_I) \ln \frac{\bar{c}_1}{\bar{c}_2}. \qquad (5)$$

Zur Anwendung dieser Gleichung muss man zu jedem Zeitmomente die Grenzkonzentrationen in ihrer Abhängigkeit von den ursprünglichen, im Innern der Lösungen erhalten gebliebenen Konzentrationen kennen.

Nach dem von Riesenfeld aufgestellten Satze[1]) ist während des ersten Teiles des Diffusionsvorganges nämlich, solange in einem Teile im Innern der beiden Lösungen die Konzentration noch unverändert ist, die Konzentration an der Grenzfläche konstant. Sie beträgt:

$$\bar{c}_1 = k \frac{c_1 + \gamma \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}}{k + \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}},$$

$$\bar{c}_2 = k \frac{c_2 + \gamma \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}}{k + \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}},$$

worin D_1 und D_2 die Diffusionskoeffizienten des Elektrolyten in L_1 und L_2 bezeichnen.

[1]) Riesenfeld und Zermelo, Physik. Zeitschr. **10**, 958 (1909).

Setzt man diese Werte in die obige Gleichung ein, so fällt der Verteilungskoeffizient heraus, und man erhält:

$$E = 2RT n_{\mathrm{I}} \ln \frac{c_1}{c_2} + 2RT(n_{\mathrm{II}} - n_{\mathrm{I}}) . \ln \frac{c_1 + \gamma \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}}{c_2 + \gamma \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}},$$

worin nunmehr nur bekannte oder messbare Grössen vorkommen.

Im allgemeinen wird γ klein sein gegen c und ebenso D_2 gegen D_1, so dass der Ausdruck $\gamma \sqrt{\frac{D_2}{D_1}}$ klein wird gegen c_1, resp. c_2. Kann man ihn, was bei hinreichender Kleinheit von γ praktisch erlaubt sein wird, vernachlässigen, so geht (10) über in:

$$E = 2RT n_{\mathrm{II}} \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

Man erhält somit auch für den Grenzfall $\gamma = 0$ die schon oben mehrfach gegebene einfache Formel zur Berechnung von n_{II} aus der E. K.

Es erübrigt noch, auf ein von Abel[1]) erhobenes Bedenken einzugehen, ob überhaupt Ketten der besprochenen Art wegen der zur Messung unbedingt notwendigen Stromentnahme eine hinreichende Konstanz ihrer E. K. besitzen. Bekanntlich tritt an den Trennungsflächen bei Stromdurchgang eine Elektrolytstauung oder Verarmung ein, die sich für $1F$ auf $(n_{\mathrm{I}} - n_{\mathrm{II}})$ Äquivalente beläuft[2]) und die Grenzkonzentrationen in erheblichem Masse beeinflussen muss. Die Zu- oder Abnahme derselben ist von Riesenfeld früher berechnet worden und beträgt für den durch die Querschnittseinheit fliessenden Strom i während der Zeitdauer t:

$$\Delta c = \frac{i}{F} \frac{n_{\mathrm{I}} - n_{\mathrm{II}}}{k\sqrt{D_1} + \sqrt{D_2}} k \sqrt{\frac{t}{\pi}}.$$

Misst man eine Phenol—Wasserkette[3]) und verwendet ein empfindliches Spiegelgalvanometer als Nullinstrument, so dass i unter 1.10^{-6} Amp. bleibt, so beträgt Δc für $t = 10$ Sek. nur 8.10^{-8} Äquiv./ccm. Für eine $^1/_{100}$-norm. Lösung ist $c = 1.10^{-5}$ Äquiv./ccm, also beträgt die durch den Strom hervorgerufene Konzentrationsänderung weniger als 1% der ursprünglichen Konzentration, ein Fehler, der keine Berücksichtigung erfordert.

[1]) Loc. cit. S. 616.

[2]) Riesenfeld, Dissertation Göttingen 1901, S. 2.

[3]) Siehe Tabelle S. 54.

Bestimmung einiger Überführungszahlen in Phenol mittels Konzentrationsketten.

Die Anzahl der Lösungsmittel, welche zur Prüfung der im vorangehenden aufgestellten Theorie geeignet sind, ist nur gering. Während es eine grosse Anzahl organischer Flüssigkeiten gibt, die anorganische Salze lösen, jedoch mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar sind, besitzen fast alle mit Wasser zwei Phasen bildenden Flüssigkeiten kein merkliches Lösungsvermögen für Elektrolyte. Am geeignetsten schien noch Phenol zu sein, das in mit Wasser gesättigtem Zustande von den Alkalihalogeniden eine ziemlich beträchtliche Menge aufzunehmen imstande ist. Der Teilungskoeffizient beträgt für *KJ* rund 12[1]), für *KCl* etwa das Doppelte und ist für *LiCl* noch grösser. Die Versuche wurden mit *KCl*, *KBr* und *LiCl* angestellt; *KJ* wurde nicht verwendet, da es mit dem als Depolarisator fungierenden Quecksilberjodür eine Komplexverbindung eingeht und zu veränderten Resultaten führt[2]). Die Herstellung der Lösungen geschah in der Weise, dass kristallisiertes synthetisches Phenol von Kahlbaum mit einem grossen Überschuss der $^1/_{10}$-, bzw. $^1/_{100}$-norm. wässerigen Lösungen der genannten Elektrolyte im Scheidetrichter geschüttelt wurde. Nach dem Ablassen wurde die Phenollösung mit einer neuen Portion der wässerigen Lösungen ein zweites Mal durchgeschüttelt. So befanden sich die Phenollösungen stets im Verteilungsgleichgewicht mit den betreffenden wässerigen Lösungen.

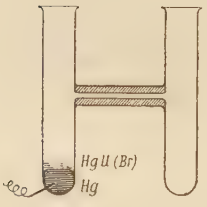

Fig. 9.

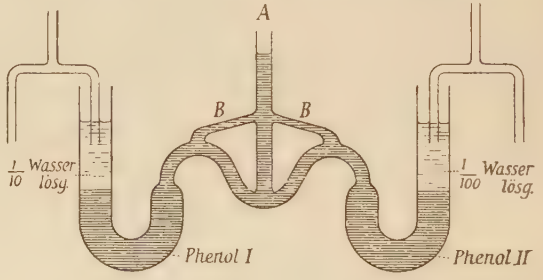

Fig. 10.

Die Ketten wurden aus drei Gefässen aufgebaut; die beiden gleichen *H*-förmigen Elektrodengefässe (siehe Fig. 9) enthielten etwas sorgfältig gereinigtes Quecksilber überschichtet mit den Depolarisatoren Hg_2Cl_2, bzw. Hg_2Br_2, und wurden mit $^1/_{10}$- und $^1/_{100}$-Normallösungen gefüllt. Mittels zweier Heber konnten sie in Verbindung gesetzt werden entweder mit einem *H*-Gefässe, das gleichfalls die wässerigen Lösungen enthielt. Man

[1]) Riesenfeld, loc. cit.
[2]) Riesenfeld, loc. cit.

hatte dann eine Konzentrationskette der gewöhnlichen Art. Die verschieden konzentrierten, wässerigen Lösungen berührten sich hierbei in dem engen Querröhrchen des mittlern Gefässes. In dessen Mitte befand sich ein Glashahn, so dass, solange dieser geschlossen war, keine merkliche Diffusion stattfand.

Oder aber die Heber wurden umgelegt und führten dann zu einem in Fig. 10 abgebildeten Gefässe. In seinem untern Teile nahm dieses die Phenollösungen I und II auf, die zu beiden Seiten mit den mit ihnen im Gleichgewicht befindlichen wässerigen Lösungen überschichtet wurden. Um ein Vermischen der beiden Phenollösungen möglichst zu vermeiden, wurde ihre Berührung erst unmittelbar vor jeder Messung durch Ansaugen bei *A* hergestellt. Die Bügel *B* dienten dazu, die Stauung von Luftblasen in den Röhren zu verhindern.

Die Messungen wurden mit mehrern Ketten vom gleichen Elektrolyten ausgeführt, die aus neubereiteten Lösungen aufgebaut waren, auch wurden die Elektrodenflüssigkeiten mehrfach erneuert, um so von Zufälligkeiten unabhängig zu sein. Die Messmethode war die bekannte Poggendorffsche. Als Nullinstrument diente ein empfindliches Deprez-d'Arsonvalsches Spiegelgalvanometer. Bei den ersten Versuchen liess sich keine gute Konstanz der E. K. erzielen. Diese wurde erst erreicht, nachdem auf das sorgfältigste die Temperaturschwankungen der umgebenden Luft ausgeschaltet wurden. Zu diesem Zweck wurden alle Apparate mit Ausnahme des Galvanometers in eine inwendig gut wattierte, geschlossene Holzkiste gebracht. Der Einfluss der Temperaturdifferenz zwischen dieser und dem Galvanometer wurde dann durch Kommutieren des Stromes eliminiert.

Während die E. K. der gewöhnlichen Konzentrationskette bei geöffnetem Hahn stets denselben Wert ergab, schwankten die Werte, sobald der an einer Reibfläche mit der Lösung benetzte Glashahn zwischen den beiden verschieden konzentrierten Lösungen geschlossen wurde, bald nach der einen, bald nach der andern Richtung, bis zu 3 Millivolt, was wohl auf kapillare Einflüsse zurückzuführen ist. Die endgültigen Messungen wurden daher stets bei geöffnetem Hahn ausgeführt.

Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle niedergelegt. Hierin gibt:

Spalte 1 den Elektrolyten;

„ 2 die Temperatur;

„ 3 die E. K. der gewöhnlichen Wasserkette;

„ 4 die E. K. der unmittelbar darauf durch Umlegen der Heber hergestellte Phenolkette;

Spalte 5 die Überführungszahl im Phenol bezogen auf das Anion, berechnet nach der Formel:

$$n_{\text{Phenol}} = 1 - \frac{E_{Ph}}{E_W}(1 - n_I),$$

wo n_I die Überführungszahl im Wasser auf das Anion bezogen und für *KCl* und *KBr* zu 0·497 angenommen ist.

Die letzten beiden Zeilen geben die Messungen an einer *KBr*-Kette, bei der die Elektrodenflüssigkeiten mit reinem Phenol gesättigt waren. Wie erwartet wurde, weicht die so erhaltene E. K. nicht wesentlich von derjenigen ab, die an Ketten mit phenolfreien Elektrodenlösungen angestellt wurden, ein Beweis dafür, dass die Unvollständigkeit des Gleichgewichtes zwischen der wässerigen-(phenolfreien) und der (wasserhaltigen) Phenol—Phase keinen störenden Einfluss ausübt.

Kette	Temperatur	E_{Wasser}	E_{Phenol}	n_{Phenol}
KCl	15°	0·0523	0·0592	0·450
	14°	0·0524	0·0590	0·440
	15°	0·0522	0·0596	0·433
	„	0·0522	0·0596	0·433
	„	0·0524	0·0593	0·437
KBr	20°	0·0534	0·0581	0·459
	„	0·0533	0·0640	0·403
	„	0·0529	0·0589	0·447
	17°	0·0521	0·0581	0·446
	„	0·0513	0·0581	0·437
	„	0·0525	0·0589	0·442
KBr (wässerige	16°	0·0529	0·0602	0·434
Lösung phenolhaltig)	„	0·0531	0·0599	0·439

Man erkennt, dass die einzelnen Werte E_{Phenol} nicht stärker untereinander differieren als die Werte E_{Wasser}; es liegt also keine Störung durch „Polarisation“ an den Trennungsflächen: Wasser—Phenol vor.

Die Überführungszahlen im Phenol weichen also, zwar nur um einen geringen, aber doch um einen gut messbaren Betrag von den für wässerige Lösungen geltenden Werten ab.

Überführungsversuche in Phenol nach der Hittorfschen Methode.

Nachdem die Überführungszahlen von *KCl* und *KBr* in Phenol durch Messung von elektromotorischen Kräften bestimmt waren, und sich hierbei gezeigt hatte, dass sie in nur geringem Betrage von den in wässerigen Lösungen geltenden Werten abweichen, schien es wünschenswert, zur Kontrolle, von den gleichen Salzen Überführungsbestimmungen nach der Hittorfschen Methode auszuführen.

Hierzu diente der für die Messungen der Überführungszahl der Salzsäure verwendete Apparat, der im zweiten Teile dieser Arbeit eingehend beschrieben wurde[1]). Die Versuche wurden in ganz derselben Weise und unter den gleichen Vorsichtsmassregeln wie bei der Salzsäure ausgeführt, nur war diesmal der Strom einer 440 Voltleitung erforderlich, da die Phenollösungen infolge der geringen Löslichkeit der Salze nur etwa $^1/_{20}$-norm. waren und einen hohen Widerstand darboten.

Die Herstellung der Lösungen.

Kristallisiertes Phenol wurde mit Wasser bis zur Sättigung versetzt und dann mit dem betreffenden Salze im Schüttelapparat etwa 1 Stunde durchgeschüttelt. Die Menge des Salzes war so abgemessen, dass die Lösung fast gesättigt war, es bildeten sich dann beim Absetzen zwei Schichten, von denen die untere die wässerige Lösung war. Wäre die Konzentration nur wenig geringer genommen worden, so wäre die Phenollösung die spezifisch schwerere gewesen. Da durch blosses Stehenlassen der abgeheberten Lösung über Nacht keine völlige Klärung zu erzielen war, wurde sie in einer kräftigen Zentrifuge von den suspendierten Wassertröpfchen befreit. Man hatte dann späterhin nur darauf zu achten, dass die Lösung niemals einer Abkühlung ausgesetzt wurde, da schon die geringste Temperaturerniedrigung eine Trübung zur Folge hatte. Die Lösung wurde daher meistens, bevor sie in die Zentrifuge gebracht wurde, eine Zeitlang im Eisschrank gehalten.

Verlauf der Überführung.

Obgleich die Stromstärke im Vergleich mit den Salzsäureversuchen eine sehr geringe war, sie betrug durchschnittlich nur 0·003 Amp., zeigte sich doch eine beträchtliche Wärmeentwicklung, infolge des hohen Widerstandes der Phenollösung. Es war daher nicht möglich, die Temperatur auch hier innerhalb eines Grades konstant zu erhalten, die Schwankungen belaufen sich auf ungefähr das Doppelte bei einer Zeitdauer von 6 Stunden. Diese Fehlerquelle wäre für die angestrebte Genauigkeit der Resultate belanglos gewesen, wenn sie sich nur auf die Änderung der Überführungszahl mit der Temperatur erstreckt hätte, sie war jedoch vor allem deswegen unerwünscht, weil durch die starken Temperaturdifferenzen an verschiedenen Stellen der Phenolschicht störende Konvektionsströmungen auftraten.

Der Strom wurde auch bei diesen Versuchen erst unterbrochen,

[1]) Vgl. S. 35 f.

wenn das in dem Anodengefäss befindliche Thermometer eine beschleunigte Steigerung der Temperatur anzeigte. An der Anode, wo Nickel in Lösung gegangen war, zeigte sich eine konzentrierte wässerige Schicht von Nickelchlorid. Die darüber befindliche Phenollösung hatte eine bräunliche Färbung angenommen, die zwar über die erste nach abwärts gerichtete Biegung des Anodengefässes hinausreichte, sich jedoch nicht in die neutrale Schicht erstreckte. Auch die beiden neutralen Schichten hatten einen leichten, schwach bräunlichen Farbenton angenommen, während die Umgebung der Kathode völlig klar geblieben war. In einigen Vorversuchen, wo bereits das angewandte kristallisierte Phenol (es wurde als synthetisches Phenol von Kahlbaum bezogen) schwach bräunlich gefärbt war, zeigte sich an der Kathode eine völlige Klärung, wohl ein Beweis dafür, dass die die Färbung verursachenden Teilchen dem elektrischen Strome entgegen zur Anode gewandert waren.

Die Analysen.

Anfangs bereitete die Gehaltsbestimmung der Phenollösungen einige Schwierigkeiten. Während sich nämlich klare ungefärbte Lösungen gut nach der Vollhardschen massanalytischen Halogenbestimmung untersuchen lassen, wobei man die durch den Eisenindikator mit Phenol erzeugte Blaufärbung durch Ausschütteln mit Äther[1]) beseitigen kann, wird der das Ende der Bestimmung kennzeichnende Farbenumschlag unkenntlich, wenn die Phenollösungen selbst bräunlich gefärbt sind. Dieser Umstand nötigte, eine etwas umständliche gewichtsanalytische Methode anzuwenden. Silbernitrat wird durch Phenol reduziert, und wahrscheinlich wird auch Chlorsilber von Phenol angegriffen, denn der gesamte Niederschlag färbt sich in kurzer Zeit dunkel. Schüttelt man jedoch die Phenollösung zweimal mit etwa der ihr gleichen Menge Äther aus, wobei man anfangs zwecktunlich etwas Wasser hinzufügt, so geht alles Phenol in den Äther, und die zurückbleibende wässerige Lösung lässt sich mit Silbernitrat ungehindert ausfällen, ja selbst mit Salpetersäure ansäuern, was für eine Ausfällung des Chlorsilbers in der ätherhaltigen Flüssigkeit sehr förderlich ist, und erwärmen. Nach nur einmaligem Ausschütteln mit Äther ist die wässerige Phase noch nicht phenolarm genug und nimmt daher beim Stehen mit Silbernitrat eine dunkle Färbung an. Da die Alkalihalogenide in Äther gänzlich unlöslich sind, so ist die Methode prinzipiell fehlerfrei. Leider ist aber

[1]) Diese Angaben rühren von H. Werner her. Inauguraldissertation Freiburg i. Br. 1906.

die Genauigkeit dieser Bestimmung nicht gross, da bei dem häufigen Umfüllen der Lösung Verluste unvermeidlich sind. Die Fehlergrenze der Analysen, wie sie sich aus dem Vergleich der mittlern Schichten mit der ursprünglichen Lösung ergibt, geht bis zu 0·7%, so dass bei einem Überführungseffekt von etwa 7% nur eine Genauigkeit der Endresultate von 10% zu erwarten ist. Und so gross sind auch etwa die Fehler der drei in den folgenden Tabellen aufgeführten Versuche, die sich aus der Differenz zwischen der Überführungszahl aus der Anoden- und derjenigen aus der Kathodenlösung berechnen. Bei allen drei Versuchen ist die aus der Kathodenlösung ermittelte Überführungszahl die grössere.

Bei den Versuchen mit *LiCl* — nicht aber bei denen mit *KCl* — trat eine auffallende Erscheinung während der Elektrolyse an der Kathode ein; es entwickelte sich nämlich trotz Stromdurchganges kein Wasserstoff. Erst nach Verlauf von drei Stunden zeigten sich einige Bläschen[1]).

Versuch I mit *KCl* in Phenol.

Mittlere Temp. 18·8°, Temp.-Schwankung 1·9°. Zeitdauer 6 Std. Mittlere Stromstärke 0·0033 Amp. Gewichtszunahme des Trockenrohres 0·0039 g.

Schicht	Gewicht g	*KCl* g	*KCl* vorher g	Differenz g	n_A
Ursprüngliche Lösung	24·8371	0·14896			
Anodenlösung	34·5272	0·23273	0·20710	+ 0·02563	0·462
Kathodenlösung	27·6543	0·13866	0·16587	— 0·02721	0·491
Mittlere Schicht (Anode)	16·6930	0·09731	0·09783	— 0·00052	
Mittlere Schicht (Kathode)	16·9798	0·09968	0·09951	+ 0·00017	
Abgeschied. *Ag*	0·0802	0·05543		Mittel:	0·477

Versuch II mit *KCl* in Phenol.

Mittlere Temp. 17·8°. Temp.-Schwankung 2·3°. Zeitdauer 5½ Std. Mittlere Stromstärke 0·0032 Amp. Gewichtszunahme des Trockenrohres 0·0030 g.

Schicht	Gewicht g	*KCl* g	*KCl* vorher g	Differenz g	n_A
Ursprüngliche Lösung	34·8937	0·23373			
Anodenlösung	35·2506	0·25690	0·23514	+ 0·0218	0·446
Kathodenlösung	29·2742	0·1707	0·19528	— 0·0245	0·500
Mittlere Schicht (Anode)	15·9803	0·1068	0·1066	+ 0·0002	
Mittlere Schicht (Kathode)	16·0808	0·1080	0·1073	+ 0·0007	
Abgeschied. *Ag*	0·0508	0·04893		Mittel:	0·473

[1]) Vielleicht könnte hierbei also Phenol reduziert worden sein.

Versuch III mit *LiCl* in Phenol.

Mittlere Temp. 24°. Temp.-Schwankung 2·5°. Zeitdauer 6 Std. Mittlere Stromstärke 0·0018 Amp. Gewichtszunahme des Trockenrohres 0·0005 g.

Schicht	Gewicht g	*LiCl* g	*LiCl* vorher g	Differenz g	n_A
Ursprüngliche Lösung	25·9562	0·09277			
Anodenschicht	35·3095	0·1349	0·1262	+ 0·0087	0·498
Kathodenschicht	28·2034	0·09110	0·1008	— 0·0097	0·555
Abgeschied. *Ag*	0·0444	0·01748			Mittel: 0·527

Zum Vergleich der aus den letzten drei Versuchen ermittelten Überführungszahlen mit den aus den elektromotorischen Kräften erzielten sei hier eine Zusammenstellung der Mittelwerte gegeben, wobei die Überführungszahlen im Wasser hinzugefügt seien.

	n_{Anion}	*KCl*	*KBr*	*LiCl*
Phenol	aus der E. K.	0·439	0·439	
	aus Überführungsbestimmungen	0·475		0·527
Wasser		0·503	0·503	0·670

Bei allen drei Elektrolyten ist die Überführungszahl im Phenol kleiner als die im Wasser. Für *KCl* und *KBr* stimmen die Werte aus elektromotorischen Kräften vollkommen überein, wie dies auch in wässerigen Lösungen der Fall ist. Die Übereinstimmung zwischen den Werten der Überführungszahl für *KCl* aus Überführungsversuchen mit denen aus der E. K. ist weniger gut. Doch liegen alle vier Einzelwerte für n in Phenol (siehe die Tabellen der Versuche I und II) in derselben Richtung bezüglich des Wasserwertes, wie die aus der E. K. ermittelten n-Werte. Der Grad der Zuverlässigkeit letzterer ist jedenfalls grösser als der der Überführungsmessungen, da diese durch grosse analytische Fehlerquellen beeinträchtigt werden. Es ist daher der aus den Potentialmessungen abgeleitete Wert als der wahrscheinlichere anzusehen.

Zusammenfassung.

Die E. K. von Konzentrationsketten, die aus zwei miteinander nicht mischbaren Lösungsmitteln aufgebaut sind, wurde für den allgemeinen Fall berechnet, dass die Konzentration im zweiten Lösungsmittel beliebig ist. Es zeigt sich, dass diese Ketten den gleichen Wert der E. K. geben, wenn einmal die Konzentration im zweiten Lösungsmittel klein gemacht wird, und zweitens, wenn die beiden Lösungsmittel von vornherein ins Verteilungsgleichgewicht gebracht sind. Ketten letzterer Art wurden mit Chlorkalium und Bromkalium als Elektrolyt und Phenol

als mit Wasser nicht mischbarem Lösungsmittel gemessen und die Überführungszahlen dieser Salze in Phenol aus der E. K. berechnet. Beide Salze haben die gleiche Überführungszahl 0·439 bezogen auf das Anion. Die Abweichungen von dem früher von Riesenfeld gemessenen Werte (0·355) rühren daher, dass bei den frühern Messungen die Lösungen nicht ins Verteilungsgleichgewicht gebracht wurden. Die Bestimmung der Überführungszahl von Chlorkalium in Phenol nach der Hittorfschen Methode lieferte den Wert 0·475, dem aber infolge der grössern Fehlerquellen nicht der gleiche Genauigkeitsgrad wie dem aus der E. K. berechneten Werte zukommt. Die Abweichungen der Überführungszahlen in Phenol von denen in wässerigen Lösungen liegen bei allen untersuchten Salzen nach derselben Seite. Die relative Beweglichkeit des Anions in bezug auf die des Kations ist also bei Chlorkalium, Bromkalium, Chlorlithium und Jodkalium in Phenol geringer als in Wasser.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium (philosophische Abteilung) der Universität Freiburg i. B. im Herbst 1907 begonnen und im Winter 1909 zu Ende geführt.

Herrn Privatdozent Dr. E. H. Riesenfeld möchte ich sowohl für die Anregung zu dieser Arbeit, wie für die in liebenswürdigster Weise gewährte Unterstützung bei der Ausführung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ebenso sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. L. Gattermann, für sein mir jederzeit bezeugtes Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.